



Daniel dos Santos
Félix das Neves

**Reacções heterogéneas de gasificação de
carbonizados em leito fluidizado**



Daniel dos Santos
Félix das Neves

**Reacções heterogéneas de gasificação de
carbonizados em leito fluidizado**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Energia e Gestão do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos e do Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho, Professores Auxiliares do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais, Josué e Maria, e irmã, Cristina, e também à Carmen.

o júri

presidente

Professor Doutor António José Barbosa Samagaio
Professor Associado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da
Universidade de Aveiro

Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos
Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da
Universidade de Aveiro
(orientador)

Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho
Professor Auxiliar Convidado do Departamento de Ambiente e Ordenamento
da Universidade de Aveiro
(co-orientador)

Professor Doutor José Miguel Loureiro
Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da Faculdade
de Engenharia da Universidade do Porto

agradecimentos

Agradeço ao Professor Doutor Arlindo Matos (orientador) e ao Professor Doutor Luís Tarelho (co-orientador) pela forma simpática, disponível e amiga com que sempre me receberam, e cujo empréstimo de conhecimento ultrapassa largamente as fronteiras deste trabalho. Exprimo a minha mais viva admiração pelo empenho e dedicação que empregam nas actividades de docência e de investigação. Agradeço também a confiança que têm depositado no meu trabalho, traduzida nomeadamente na oportunidade de trabalho no âmbito duma bolsa de investigação científica sobre o tema desta dissertação, à qual tenho correspondido com dedicação.

Tratando-se dum trabalho que representa o culminar dum curso, quero agradecer de maneira geral a todos os Professores com quem tive oportunidade de aprender no âmbito do Mestrado em Energia e Gestão do Ambiente, na Universidade de Aveiro.

À Carmen Elias, mestranda em Biologia e Gestão da Qualidade da Água, na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, com quem tenho partilhado grande parte da vida e uma pequena fracção do tempo, agradeço toda a compreensão.

Finalmente, agradeço de uma forma terna aos meus pais que me ofereceram sempre as melhores condições de estudo, incentivo e apoio incondicional.

palavras-chave

leito fluidizado, reacções heterogéneas, óxido nítrico, gasificação de carbonizados.

resumo

Este trabalho apresenta os resultados dum conjunto de pesquisas relacionadas com a gasificação de carbonizados num reactor de leito fluidizado borbulhante, assente na análise bibliográfica e na aplicação de modelos matemáticos específicos. Em particular, foi estudada a cinética da redução heterogénea do NO com carbonizados de carvão vegetal, carvão activado, antracite e grafite, com granulometrias de 0,125 a 2,8 mm e temperaturas do leito na gama de 575 a 930 °C, a partir da informação experimental obtida por Matos (1995).

A arquitectura do modelo cinético global permitiu avaliar a importância relativa das limitações cinéticas e difusivas (associadas à camada limite das partículas e à hidrodinâmica do leito fluidizado) para o desaparecimento de NO no reactor. Verificou-se que a velocidade média de reacção química heterogénea nas partículas tende a controlar o processo; porém, nos ensaios com o carvão vegetal e o carvão activado (i.e. os materiais mais reactivos), a altas temperaturas e com a granulometria menor, existem condições para que o processamento de NO na emulsão seja limitado pela sua disponibilidade no leito. Nestas condições, conclui-se que a caracterização de cinéticas heterogéneas em leito fluidizado carece duma avaliação quantitativa do papel dos vários fenómenos de transferência de massa para a velocidade aparente de reacção química.

A constante cinética de primeira ordem da reacção heterogénea do NO com carbonizados (em massa) mostrou, em todos os materiais, uma relação inversa com a granulometria; isto significa que o modelo homogéneo para as condições de reacção química nas partículas, não permite aceder aos parâmetros cinéticos intrínsecos do mecanismo da reacção. Admite-se que este fenómeno se relacione com efeito da granulometria ao nível (i) da área total disponível das partículas e (ii) da forma como esta se oferece ao ataque do gás reagente. De facto, pensa-se que o factor de eficiência é também uma indicação da eficiência com que a área interna das partículas participa na reacção química, dado que a oportunidade desta ser gasificada relaciona-se inversamente com o gradiente de concentração de NO na matriz porosa. Com efeito, a aplicação dum procedimento de cálculo da área activa das partículas (i.e. que participa na reacção química) mostrou que esta diminui com o aumento da temperatura e da granulometria, sugerindo que o protagonismo da área externa para a reacção química se relaciona inversamente com o factor de eficiência.

Mostrou-se que as partículas mais pequenas são mais adequadas à caracterização de cinéticas de reacções heterogéneas, dado que melhoram a transferência de massa na camada limite e no seu interior; nestas condições também favorecem as aplicações heterogéneas. Observou-se a existência de duas regiões de temperatura onde o comportamento da constante cinética com a temperatura pode ser descrito pela equação de Arrhenius. A energia de activação era superior na região a alta temperatura ($E_a=190-290\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) face à região a baixa temperatura ($E_a=35-140\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); o factor pré-exponencial pode ser relacionado com a reactividade dos carbonizados, sobretudo na região a alta temperatura.

O factor de eficiência da reacção nunca se revelou suficientemente baixo para que a gasificação fosse confinada numa casca à periferia externa das partículas, tal como havia constatado Matos (1995) através das técnicas de análise SEM e XPS. O estabelecimento dum balanço de energia às partículas reactivas permitiu despistar eventuais efeitos da temperatura, dado que para a concentração de NO ensaiada por Matos (1995) (≈ 2000 ppmv) se estimou que as partículas reactivas estavam sensivelmente à temperatura do leito.

keywords

fluidized bed, heterogeneous reactions, nitrous oxide, char gasification.

abstract

This work presents the results of researches concerning the gasification of chars in a bubbling fluidized bed reactor, based on the literature review and the application of specific mathematical models. In particular, it was studied the kinetics of the heterogeneous reduction of NO by chars of charcoal, activated carbon, anthracite and graphite, with particle size of 0,125 to 2,8 mm and temperature of the bed in the range of 575 to 930°C, from Matos (1995) experiments in laboratory-scale fluidized bed.

The global kinetic model enabled the assessment of the relative importance of the gasification kinetics and mass transport effects (gas-film diffusion and fluid-dynamic interferences) during measurements of NO-char reaction kinetics in the fluidized bed. Although most of the experiments were under the kinetically controlled regime, in the case of the experiments with charcoal and activated carbon (very reactive materials), at high temperature and small particle size, it was found that NO availability in the bed may be rate-limiting. Hence, it is recommended to perform a quantitative analysis of the diffusional effects for purposes of determination of intrinsic gas-solid reaction kinetics in a fluidized bed.

The first order rate coefficient of NO-char reaction (mass basis) showed, in all materials, an inverse relationship with the particle size; this means that the homogeneous model, for gaseous mass transport inside the particles, doesn't enable the evaluation of the intrinsic kinetic data of the NO-char reaction mechanism. It is believed that this phenomenon is related to the particle size effect on the (i) total available surface area of the particles, and (ii) the way it is made available for the gasification reaction. In fact, it seems that the effectiveness factor is also an indication of the effectiveness with which the internal area of the particles is exposed to gasification, since the reduction of the gaseous reactant concentration inside the particles causes a decrease of the average reaction rate. Indeed, the methodology developed for the determination of the active area (i.e. the area which participates in the chemical reaction) showed that it decreases as temperature and particle size increases, suggesting the role of the external area to the chemical reaction are inversely related to the effectiveness factor.

It was proved that the smaller particles are more appropriate for gas-solid reaction kinetics measurements, as they improve mass transport in the gas-film and inside the particles; these means also that they enhance gas-solid reaction applications.

It was observed two regions of temperature where the dependence of the first order rate coefficient on the temperature can be expressed by the Arrhenius equation. The activation energy in the high temperature region was higher ($E_a=190-290\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) than in the low temperature region ($E_a=35-140\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$); the pre-exponential factor can be related to the reactivity of chars, especially in the high temperature.

The effectiveness factor of the reaction was never sufficiently low so that the gasification reaction was confined in a shell, as noted Matos (1995) through SEM and XPS techniques. The application of a energy balance to the char particles in the dense phase pointed that temperature effects were negligible, since for the NO concentration during Matos (1995) experiments ($\approx 2000\text{ppmv}$) it was estimated that particles remains closely at the bed temperature.

Índice

Índice	i
Índice de Figuras	iv
Índice de Tabelas	ix
Abreviaturas	x
Nomenclatura	xi
Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 Tipologia dos recursos energéticos da Terra	2
1.2 A utilização de energia primária no Mundo	3
1.3 Consumo de energia final no Mundo	9
1.4 Utilização de energia primária em Portugal	12
1.5 Consumo de energia final em Portugal	14
1.6 Conversão energética de combustíveis sólidos	19
1.6.1 Centrais térmicas baseadas no ciclo de Rankine	21
1.6.1.1 Reactores atmosféricos de combustível pulverizado	23
1.6.1.2 Reactores de leito fluidizado	24
1.6.2 Sistemas de ciclo combinado (Rankine e Brayton)	25
1.6.3 Produção de combustíveis sintéticos e produtos químicos	28
1.7 Apresentação e objectivos do trabalho	29
Capítulo 2 - Modelação da gasificação de carbonizados em leito fluidizado	31
2.1 Introdução	31
2.2 Estrutura do modelo cinético de reacções heterogéneas	33
2.3 Reacção química em estudo	34
2.3.1 Redução heterogénea do NO com carbonizados	34
2.4 Modelo de leito fluidizado borbulhante	37
2.4.1 Aspectos gerais da hidrodinâmica dum leito fluidizado	37
2.4.2 Modelos de leitos fluidizados	40
2.4.3 Características das bolhas do leito	42
2.4.4 Parâmetros dum leito fluidizado	46
2.4.5 Transferência de massa entre as bolhas e a emulsão	50
2.4.6 Modelo analítico integral dum leito fluidizado de duas fases	53
2.5 Transferência de massa na camada limite das partículas	55
2.5.1 Velocidade de transporte na camada limite	56
2.5.2 Modelação de gradientes de concentração na camada limite	59
2.5.3 Modelo para a espessura da camada limite	62
2.6 Modelos de reacções químicas heterogéneas	65

2.6.1	Propriedades físicas de partículas reactivas.....	66
2.6.2	A equação da continuidade aplicada a partículas esféricas	70
2.6.3	Avaliação de condições de fronteira aplicáveis em estado transiente.....	72
2.6.4	Avaliação de condições de fronteira aplicáveis em estado estacionário	73
2.6.4.1	Modelo homogéneo.....	75
2.6.4.2	Modelo de núcleo não reagido.....	82
2.6.4.3	Desenvolvimento de um modelo do tipo casca	84
2.6.4.4	Comparação de modelos quanto à conversão do sólido reactivo	88
2.7	Integração dos trabalhos de modelação em diferentes escalas	89
Capítulo 3 - Materiais e métodos.....		94
3.1	Introdução.....	94
3.2	Materiais reagentes	95
3.2.1	Reagente gasoso	95
3.2.2	Carbonizados	96
3.2.2.1	Granulometrias e diâmetros médios	96
3.2.2.2	Distribuição de dimensões de poros	97
3.2.2.3	Porosidade, massa volúmica e área superficial.....	98
3.2.2.4	Morfologia da superfície e composição elementar superficial	99
3.3	Metodologia de ensaio laboratorial	102
3.3.1	Reactor laboratorial de leito fluidizado borbulhante	102
3.3.2	Condições de ensaio experimental	104
3.4	Recursos de software e programas desenvolvidos.....	105
Capítulo 4 - Apresentação e discussão dos resultados		108
4.1	Análise de sensibilidade ao modelo homogéneo	108
4.1.1	Efeito do tamanho de partícula	109
4.1.2	Efeito do raio médio de poros	110
4.1.3	Efeito da tortuosidade dos poros.....	111
4.1.4	Efeito da constante cinética de reacção química de primeira ordem	112
4.1.5	Conclusões da análise de sensibilidade	114
4.2	Avaliação de perfis de concentração na camada limite	115
4.3	Difusão numa partícula em estado transiente (ausência de reacção química)	116
4.4	Redução heterogénea do NO com partículas de carbonizados	119
4.4.1	Resultados experimentais em leito fluidizado laboratorial	120
4.4.2	Aplicação do modelo de reacções químicas heterogéneas em leito fluidizado.....	122
4.4.2.1	Avaliação das limitações difusionais e hidrodinâmicas no reactor	123
4.4.2.2	Determinação das constantes cinéticas em massa	130
4.4.2.3	Estudo da área activa de partículas de carbonizados	138
4.4.2.4	Observações experimentais versus modelo matemático	147

Capítulo 5 - Conclusões	151
Bibliografia	156
Anexo I – Resultados do modelo de gasificação de carbonizados com NO em leito fluidizado ...	163
Anexo II – Exemplo da execução do programa CLFlab.f90 (v.5)	167

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Evolução do consumo total mundial de energia primária e também por tipo de fonte de energia (Fonte: EIA, 2006).....	4
Figura 1.2 – Comparação de estimativas do consumo total mundial energia primária (Fontes: BP, 2007; EIA, 2006).....	4
Figura 1.3 – Evolução da contribuição relativa das principais fontes de energia para o consumo mundial de energia primária (Fonte: EIA, 2006).	5
Figura 1.4 – Contribuição relativa das principais fontes de energia para o consumo mundial de energia primária em 2004 (Fonte: EIA, 2006).....	5
Figura 1.5 – Distribuição geográfica das reservas mundiais conhecidas de combustíveis fósseis (Fonte: BP, 2007).....	7
Figura 1.6 – Distribuição geográfica do consumo de energia primária (combustíveis fósseis) (Fonte: BP, 2007).....	7
Figura 1.7 – Distribuição do consumo de energia final por tipo de fonte em 1973 e em 2005. Nota: outras renováveis refere-se, nomeadamente, à energia geotérmica. (Fonte: OCDE/IEA, 2007).	10
Figura 1.8 – Contribuição relativa das diferentes fontes de energia para a produção mundial de energia eléctrica em 1973 e 2005. Nota: outras renováveis refere-se, nomeadamente, à energia geotérmica. (Fonte: OCDE/IEA, 2007).....	11
Figura 1.9 – Consumo de energia primária e de energia final no Mundo, em 2004. Distribuição do consumo de energia final por sector de actividade em 2004. Nota: “Outros” refere-se a consumos de energia não especificados e a reservas de energia nacionais (Fonte: OCDE/IEA, 2007).....	12
Figura 1.10 – Evolução da intensidade nacional em energia primária entre 1990 e 2004. (Fonte: DGEG, 2007a)	13
Figura 1.11 – Fracção do consumo de energia primária satisfeito através da produção nacional de energia (Fonte, DGEG, 2007a).....	13
Figura 1.12 - Evolução do consumo de energia primária em Portugal e também por tipo de fonte de energia (Fonte: DGEG, 2007a).	14
Figura 1.13 - Contribuição relativa das principais fontes de energia para o consumo de energia primária em Portugal, em 2004 (Fonte: DGEG, 2007a).	14
Figura 1.14 - Evolução do consumo de energia final em Portugal e também por tipo de fonte de energia. (Fonte: DGEG, 2007b)	15
Figura 1.15 - Distribuição do consumo nacional de energia final, por tipo de energia, em 2004. (Fonte: DGEG, 2007b)	15
Figura 1.16 - Consumo de energia final por sector de actividade e por fonte de energia, em 2004. (Fonte: DGEG, 2007c)	16

Figura 1.17 – Evolução da produção nacional de energia eléctrica a partir de fontes de energia renováveis (excluiu-se da análise a energia hidroeléctrica). (Fonte: DGEG, 2007d).	17
Figura 1.18 – Energia processada em centrais termoeléctricas nacionais e correspondente produção de electricidade, em 2004. (Fontes: DGEG, 2007a, 2007b, 2007c).	18
Figura 1.19 – Eficiência <i>versus</i> potência de tecnologias de conversão energética de combustíveis. (Fonte: adaptado de Rukes & Taud, 2007).	20
Figura 1.20 – Esquema de uma central termoeléctrica a vapor típica, com combustível pulverizado. (Fonte: adaptado de Beér, 2007).	21
Figura 1.21 – Medidas com potencial para melhorar a eficiência de centrais termoeléctricas a vapor. (Fonte: adaptado de Beér, 2007).	23
Figura 1.22 – Esquema simplificado duma central termoeléctrica de ciclo combinado (<i>Rankine</i> e <i>Brayton</i>), com gasificador de biomassa integrado e sistema de absorção de CO ₂ (Fonte: adaptado de Corti & Lombardi, 2004).	28
Figura 1.23 – Principais aplicações do gás de síntese (CO + H ₂) (Fonte: Levenspiel, 2005).	29
Figura 2.1 – Perfil de concentração dum reagente gasoso de gasificação na camada limite e no interior duma partícula de carbonizado.	32
Figura 2.2 – Comportamento hidrodinâmico dum leito de partículas suspensas numa corrente gasosa ascendente. (Fonte: adaptado de Kunni & Levenspiel, 1991).	38
Figura 2.3 – Pormenor de um reactor de leito fluidizado a operar em regime borbulhante.	39
Figura 2.4 – Procedimento iterativo de ponto fixo destinado ao cálculo da altura actual dum leito fluidizado borbulhante, considerando que o diâmetro de bolha é constante.	48
Figura 2.5 – Comportamento das bolhas num leito fluidizado: a) bolha sem nuvem e b) bolha com nuvem. (Fonte: adaptado de Kunii & Levenspiel, 1991).	51
Figura 2.6 – Coeficiente global de transferência de massa entre as bolhas e a emulsão, calculado através das várias correlações apresentadas na Tabela 2.1.	52
Figura 2.7 – Variação do Número de Sherwood com o diâmetro de partícula. (Fonte: adaptado de Hayhurst & Parmar (2002)).	58
Figura 2.8 – Variação da espessura da camada limite com o diâmetro de partícula, para duas condições de ϵ_{mf} (ver Eq. 2.62). O Número de Sherwood foi estimado pela Eq. (2.44).	64
Figura 2.9 – Variação do rácio δ_{diff}/r_c com o Número de Sherwood, para valores típicos de ϵ_{mf} (ver Eq. 2.62 para o cálculo de Sh).	64
Figura 2.10 – Ilustração do movimento aleatório duma molécula de gás de gasificação (neste caso NO) desde a fase gasosa envolvente da partícula até desaparecer por reacção química heterogénea no seu interior.	75
Figura 2.11 – Influência do módulo de Thiele (a) no factor de eficiência e (b) no correspondente perfil de concentração do reagente gasoso na partícula porosa (caso de reacção química heterogénea de primeira ordem).	77
Figura 2.12 – Perfis de concentração dum agente gasoso de gasificação de carbonizados, através da camada de cinzas e numa pequena casca do núcleo não reagido.	83

Figura 2.13 – Elucidação do comportamento da Eq. (2.106) para uma partícula de 5 mm com a reacção química heterogénea confinada numa casca de 2 mm.	86
Figura 2.14 – Factor de eficiência para no caso da reacção química heterogénea a decorrer somente numa casca localizada à periferia exterior da partícula reactiva ($r_c = 4000 \mu\text{m}$).	87
Figura 2.15 – Conversão do sólido reactivo em função da velocidade de reacção química heterogénea e do tempo total de gasificação, para o caso do modelo homogéneo (Fonte: adaptado de Ishida & Wen, 1968).	89
Figura 2.16 - Procedimento iterativo de ponto fixo destinado ao cálculo do factor de eficiência para o caso duma reacção heterogénea de primeira ordem.	92
Figura 3.1 – Porosimetria de mercúrio aos carbonizados ($1400 < d_c < 2000 \mu\text{m}$). (UA – análise na Universidade de Aveiro; FEUP – análise na Universidade do Porto) (Fonte: Matos, 1995).	97
Figura 3.2 – Aspecto da superfície exterior e interior (em corte) duma partícula de M2D atacada com NO a cerca de 930°C no leito fluidizado laboratorial (linha a tracejado azul evidência a profundidade do ataque do NO, de cerca de $30 \mu\text{m}$) (Fonte: Matos, 1995).	100
Figura 3.3 – Espectros de energias XPS (<i>survey</i>) (a) da superfície interior de M2D, (b) da superfície interior de M2DNO, e (c) da superfície exterior de M2DNO (Fonte: Matos, 1995).	101
Figura 3.4 – Sistema reaccional incluindo o reactor laboratorial de leito fluidizado usado por Matos (1995) para a realização de medidas experimentais relativas à redução heterogénea do NO com partículas de carbonizados.	103
Figura 4.1 – Perfis de concentração de NO no interior de partículas de carbonizados, para diferentes tamanhos de partícula.	110
Figura 4.2 – Perfis de concentração de NO no interior duma partícula reactiva com $r_c=100 \mu\text{m}$, para diferentes valores do raio médio de poros.	111
Figura 4.3 - Perfis de concentração de NO no interior duma partícula reactiva com $r_c=5000 \mu\text{m}$, para diferentes valores do raio médio de poros.	111
Figura 4.4 - Perfis de concentração de NO no interior duma partícula reactiva com $r_c=100 \mu\text{m}$, para vários valores do factor de tortuosidade.	112
Figura 4.5 - Perfis de concentração de NO no interior duma partícula reactiva com $r_c=5000 \mu\text{m}$, para vários valores do factor de tortuosidade.	112
Figura 4.6 – Influência da constante cinética de reacção química heterogénea de primeira ordem no perfil de concentração de NO no interior duma partícula de carbonizado.	113
Figura 4.7 – Perfis de concentração de NO no interior de partículas reactivas e na correspondente camada limite, para duas situações concretas de reacção química heterogénea na emulsão dum leito fluidizado.	116
Figura 4.8 – Efeito do tamanho de partícula na velocidade de difusão do NO na matriz porosa, em estado transiente.	118
Figura 4.9 – Tempo para que a concentração do NO no centro da partícula seja 5% ou 95% da concentração imposta à superfície exterior.	118

Figura 4.10 - Efeito do raio médio de poros na velocidade de difusão do NO no interior de partículas porosas, em estado transiente.	119
Figura 4.11 - Efeito da tortuosidade dos poros na velocidade de difusão do NO no interior de partículas porosas, em estado transiente.	119
Figura 4.12 - Efeito da temperatura na velocidade de difusão do NO no interior de partículas porosas, em estado transiente.	119
Figura 4.13 – Fluxo molar de NO à superfície exterior duma partícula porosa a 400 °C, em estado transiente.	119
Figura 4.14 – Conversão do NO nos ensaios experimentais com o carbonizado G5D em leito fluidizado laboratorial (Fonte: Matos, 1995).	121
Figura 4.15 - Conversão do NO nos ensaios experimentais com o carbonizado A1 em leito fluidizado laboratorial (Fonte: Matos, 1995).	121
Figura 4.16 - Conversão do NO nos ensaios experimentais com o carbonizado M2D em leito fluidizado laboratorial (Fonte: Matos, 1995).	122
Figura 4.17 - Conversão do NO nos ensaios experimentais com o carbonizado P0D em leito fluidizado laboratorial (Fonte: Matos, 1995).	122
Figura 4.18 – Velocidade terminal das partículas de carbonizados no reactor de leito fluidizado ensaiado por Matos (1995), num escoamento gasoso com 2000 ppmv de NO em argon, a a) 900°C e a b) 600°C.	122
Figura 4.19 – Limitações à transferência de massa no reactor de leito fluidizado durante os ensaios experimentais com o carbonizado G5D (ver Eq. 2.121). (R1-resistência associada à velocidade média de reacção química heterogénea; R2-resistência associada à transferência de massa na camada limite; R3-resistência associada ao modelo de escoamento do reactor).	126
Figura 4.20 – Limitações à transferência de massa no reactor de leito fluidizado durante os ensaios experimentais com o carbonizado A1D (ver Eq. 2.121). (R1-resistência associada à velocidade média de reacção química heterogénea; R2-resistência associada à transferência de massa na camada limite; R3-resistência associada ao modelo de escoamento do reactor).	127
Figura 4.21 – Limitações à transferência de massa no reactor de leito fluidizado durante os ensaios experimentais com o carbonizado M2D (ver Eq. 2.121). (R1-resistência associada à velocidade média de reacção química heterogénea; R2-resistência associada à transferência de massa na camada limite; R3-resistência associada ao modelo de escoamento do reactor).	128
Figura 4.22 – Limitações à transferência de massa no reactor de leito fluidizado durante os ensaios experimentais com o carbonizado P0D (ver Eq. 2.121). (R1-resistência associada à velocidade média de reacção química heterogénea; R2-resistência associada à transferência de massa na camada limite; R3-resistência associada ao modelo de escoamento do reactor).	129
Figura 4.23 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética (em massa) da reacção heterogénea de 1ª ordem do NO com G5D.	130
Figura 4.24 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética (em massa) da reacção heterogénea de 1ª ordem do NO com P0D.	130

Figura 4.25 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética (em massa) da reacção heterogénea de 1ª ordem do NO com A1D.	130
Figura 4.26 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética (em massa) da reacção heterogénea de 1ª ordem do NO com M2D.	130
Figura 4.27 – Factores de eficiência da reacção heterogénea de 1ª ordem do NO com G5D.	134
Figura 4.28 - Factores de eficiência da reacção heterogénea de 1ª ordem do NO com P0D.	134
Figura 4.29 - Factores de eficiência da reacção heterogénea de 1ª ordem do NO com A1D.	135
Figura 4.30 - Factores de eficiência da reacção heterogénea de 1ª ordem do NO com M2D.	135
Figura 4.31 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética (em massa) da reacção heterogénea de 1ª ordem do NO com os carbonizados M2D, A1D, P0D e G5D (pontos experimentais e respectivas regressões lineares).	136
Figura 4.32 – Somatório dos desvios quadrados dos valores experimentais de k_1' em relação ao valor médio $\overline{k_1'}$, em função da área interna activa admitida para as partículas do carbonizado M2D.	142
Figura 4.33 – Fracção da área total das partículas do carbonizado M2D que participa na reacção química heterogénea com o NO (admitindo que para a granulometria menor $f = 1$).	145
Figura 4.34 – Fracção da área total das partículas do carbonizado A1D que participa na reacção química heterogénea com o NO (admitindo que para a granulometria menor $f = 1$).	145
Figura 4.35 – Fracção da área total das partículas do carbonizado P0D que participa na reacção química heterogénea com o NO (admitindo que para a granulometria menor $f = 1$).	146
Figura 4.36 – Perfis de concentração de NO no interior de partículas de carbonizados de 2000-2800 μm , nas condições dos ensaios experimentais de Matos (1995) a 930 °C.	148

Índice de Tabelas

Tabela 1.1– Contribuição relativa das diferentes fontes de energia para o consumo mundial de energia primária.....	6
Tabela 1.2 – Sumário da utilização actual de fontes de energia renováveis e respectivos potenciais de exploração com viabilidade técnico-económica e de exploração teórica (Fonte: UNDP, 2000).	8
Tabela 1.3 – Potencial actual de utilização sustentável de biomassa para fins energéticos (valores em Mtep·ano ⁻¹) (Fonte: Parikka, 2004).....	9
Tabela 2.1 – Modelos para o cálculo do coeficiente global de transferência de massa entre a fase de bolha e a fase de emulsão.	51
Tabela 3.1 – Granulometrias dos carbonizados ensaiados no reactor de leito fluidizado laboratorial e respectivos diâmetros médios representativos (valores em µm) (Fonte: Matos, 1995).	97
Tabela 3.2 – Caracterização da estrutura da matriz porosa das partículas de carbonizados a partir de análises por porosimetria de Mercúrio.	98
Tabela 3.3 – Porosidade, massas volúmicas e área específica superficial das partículas de carbonizados (Fonte: Matos, 1995).....	99
Tabela 3.4 – Características e propriedades do enchimento e do reactor de leito fluidizado laboratorial.	104
Tabela 4.1 – Parâmetros cinéticos da reacção heterogénea do NO com os carbonizados em estudo (constantes cinéticas referidas à unidade de massa).	137
Tabela 4.2 – Área interna activa das partículas de carbonizados (em m _c ² ·kg _c ⁻¹), calculada através do modelo de optimização proposto por Matos et al. (1991).	142
Tabela 4.3 – Diferença máxima de temperatura (ΔT) entre as partículas de carbonizados e a emulsão do leito fluidizado, no caso dos ensaios a 930 °C.	150

Abreviaturas

EAU – Emirados Árabes Unidos

EUA – Estados Unidos da América

EIA – *Energy Information Administration* (www.eia.doe.gov)

GEE – Gases com efeito de estufa

IEA – *International Energy Agency* (www.iea.org)

Mtep – Milhões de toneladas equivalentes de petróleo (= $4,1868 \cdot 10^{16}$ J)

OCDE – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico

PCI – Poder Calorífico Inferior

C.F. – condições de fronteira

Nomenclatura

Variável	Designação	Unidades SI
A_0	= área de distribuidor por orifício	$m_r^2 \cdot \text{orifício}^{-1}$
A_r	= área da secção do rector perpendicular ao escoamento	m_r^2
a_b	= área interfacial das bolhas por unidade de volume do rector	$m_b^3 \cdot m_r^{-3}$
A_v	= área activa interna das partículas reactivas	$m_c^2 \cdot kg_c^{-1}$
A_e	= área activa externa das partículas reactivas	$m_c^2 \cdot kg_c^{-1}$
A_t	= área activa total das partículas reactivas	$m_c^2 \cdot kg_c^{-1}$
C_b	= concentração <i>bulk</i> do reagente gasoso na fase de bolha	$kmol_A \cdot m_f^{-3}$
C_e	= concentração <i>bulk</i> do reagente gasoso na fase de emulsão	$kmol_A \cdot m_f^{-3}$
C_0	= concentração do reagente gasoso à entrada do rector	$kmol_A \cdot m_f^{-3}$
C_c	= concentração do reagente gasoso no espaço confinado pela superfície externa da partícula reactiva	$kmol_A \cdot m_f^{-3}$
C_c^s	= concentração do reagente gasoso à superfície externa das partículas reactivas	$kmol_A \cdot m_f^{-3}$
C_L	= concentração do reagente gasoso na camada limite das partículas reactivas	$kmol_A \cdot m_f^{-3}$
C_1	= concentração imposta dum gás traçador à periferia externa duma partícula porosa	$kmol_A \cdot m_f^{-3}$
C_s	= concentração actual de carbono nas partículas reactivas	$kmol_s \cdot m_c^{-3}$
C_{s0}	= concentração inicial de carbono nas partículas reactivas	$kmol_s \cdot m_c^{-3}$
C_H	= concentração do reagente gasoso à superfície do leito fluidizado	$kmol_A \cdot m_f^{-3}$
d_b	= diâmetro de bolha	m_b
d_{bm}	= diâmetro máximo duma bolha num leito fluidizado	m_b
d_{b0}	= diâmetro de bolha na base do leito fluidizado	m_b
d_r	= diâmetro do rector	m_r
d_p	= diâmetro médio de Sauter (d_{12}) das partículas do enchimento	m_p
D_{AB}	= difusividade molecular da espécie A (i.e. o reagente gasoso) numa mistura gasosa (constituída por A e B)	$m_f^2 \cdot s^{-1}$
D_{eL}	= difusividade efectiva do reagente gasoso na camada limite das partículas reactivas	$m_f^2 \cdot s^{-1}$
D_e	= difusividade efectiva do reagente gasoso através da matriz porosa da partícula reactiva	$m_f^3 \cdot m_c^{-1} \cdot s^{-1}$
D_{kA}	= difusividade de Knudsen do reagente gasoso	$m_f^2 \cdot s^{-1}$
D_e'	= difusividade efectiva do reagente gasoso através da camada de cinzas	$m_f^3 \cdot m_c^{-1} \cdot s^{-1}$
$\overline{d_0}$	= diâmetro médio dos poros	m_f
D	= dimensão fractal duma superfície	m_c
E_a	= energia de activação	$J \cdot mol_A^{-1}$
f	= fracção área total das partículas reactivas que participa na reacção química heterogénea	
g	= aceleração da gravidade	$m \cdot s^{-2}$

H	=	altura do leito fluidizado expandido (altura actual)	m_r
H_{mf}	=	altura do leito às condições de mínima fluidização	m_r
K_{be}	=	coeficiente global de transferência de massa entre a fase de bolha e a fase de emulsão	$m_f^3 \cdot m_b^{-2} \cdot s^{-1}$
k_a	=	constante cinética de reacção química heterogénea de primeira ordem referida à área activa da partícula reactiva	$m_f^3 \cdot m_c^{-2} \cdot s^{-1}$
k_1'	=	constante cinética de reacção química heterogénea de primeira ordem referida à área total da partícula reactiva	$m_f^3 \cdot m_c^{-2} \cdot s^{-1}$
k_1	=	constante cinética de reacção química heterogénea de primeira ordem referida à massa total da partícula reactiva	$m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}$
k_c	=	coeficiente de transferência de massa na camada limite de partículas reactivas	$m_f^3 \cdot m_c^{-2} \cdot s^{-1}$
k_0	=	factor pré-exponencial	$m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}$
k_g	=	condutividade térmica da mistura gasosa	$J \cdot s^{-1} \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
K	=	constante aparente de velocidade de reacção química heterogénea baseada na concentração <i>bulk</i> na emulsão	$m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}$
K_t	=	constante global de reacção química heterogénea baseada na concentração do reagente gasoso à entrada do rector	$m_f^3 \cdot m_r^{-3} \cdot s^{-1}$
L	=	espessura duma casca localizada à periferia externa da partícula reactiva	m_c
M_A	=	Massa molecular do reagente gasoso	$kg_A \cdot kmol_A^{-1}$
m_c	=	massa de partículas reactivas no rector	kg_c
m_p	=	massa de partículas de enchimento no rector	kg_p
m_s	=	massa actual de carbono nas partículas reactivas	kg_s
m_{s0}	=	massa inicial de carbono nas partículas reactivas	kg_s
N_0	=	número de orifícios por unidade de área do distribuidor	$orificios \cdot m_r^{-2}$
N_{AL}	=	variação do fluxo difusivo do reagente gasoso através na camada limite das partículas reactivas	$kmol_A \cdot m_f^{-2} \cdot s^{-1}$
p_r	=	pressão no rector (i.e. leito fluidizado)	Pa
$R_{ep,mf}$	=	número de Reynolds duma partícula às condições de mínima fluidização	--
R_{ep}	=	número de Reynolds duma partícula às condições actuais	--
$(-R_A)$	=	velocidade aparente de reacção química heterogénea referida à concentração <i>bulk</i> na emulsão	$kmol_A \cdot m_r^{-3} \cdot s^{-1}$
$(-R_A)_L$	=	velocidade de transporte do reagente gasoso na camada limite das partículas reactivas	$kmol_A \cdot m_r^{-3} \cdot s^{-1}$
$(-R_A)_c$	=	velocidade (média) de desaparecimento do reagente gasoso por reacção química heterogénea	$kmol_A \cdot m_r^{-3} \cdot s^{-1}$
$(\overline{-R_A})$	=	velocidade média de reacção química heterogénea no rector de leito fluidizado	$kmol_A \cdot m_r^{-3} \cdot s^{-1}$
R	=	constante dos gases perfeitos (= 8,314)	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$(-r_A)_c$	=	velocidade intrínseca de reacção química heterogénea de primeira ordem	$kmol_A \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}$
$(-r_s)$	=	velocidade de consumo do carbono das partículas reactivas	$kmol_s \cdot kg_c^{-3} \cdot s^{-1}$
R1	=	resistência associada à velocidade média de reacção química heterogénea	$m_r^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$

R2	=	resistência associada à transferência de massa na camada limite	$m_r^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$
R3	=	resistência associada às limitações difusionais e à hidrodinâmica do leito fluidizado	$m_r^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$
Rg	=	R1+R2+R3	$m_r^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$
r_c (d_c)	=	raio (ou diâmetro) equivalente das partículas reactivas	m_c
r_z	=	distância da periferia externa da camada de cinzas ao centro da partícula reactiva	m_c
r_L	=	distância da interface externa da camada limite ao centro da partícula reactiva	m_f
\bar{r}_0	=	raio médio dos poros	m_f
r_0	=	raio dos poros	m_f
Sh	=	Número de Sherwood	--
Sc	=	Número de Schmidt	--
S_t	=	área específica total das partículas reactivas	$m_c^2 \cdot kg_c^{-1}$
S_e	=	área específica externa das partículas reactivas	$m_c^2 \cdot kg_c^{-1}$
S_v	=	área específica interna das partículas reactivas	$m_c^2 \cdot kg_c^{-1}$
T_r	=	temperatura do reactor (i.e. leito fluidizado)	K
T_c	=	temperatura das partículas reactivas	K
t_H	=	tempo necessário para as bolhas atravessarem o reactor	s
t_e	=	tempo requerido para a formação duma camada de cinzas à periferia externa das partículas reactivas	s
t	=	tempo de processamento das partículas reactivas	s
u_{mf}	=	velocidade superficial de mínima fluidização	$m_r \cdot s^{-1}$
u_b	=	velocidade de ascensão duma bolha isolada no reactor	$m_r \cdot s^{-1}$
u_{br}	=	velocidade actual de ascensão das bolhas no reactor	$m_r \cdot s^{-1}$
u	=	velocidade superficial do gás de fluidização às condições actuais	$m_r \cdot s^{-1}$
\bar{u}	=	velocidade média actual das moléculas do reagente gasoso	$m_f \cdot s^{-1}$
V_g	=	volume de intrusão dum fluido de deslocamento nos vazios relativos à porosidade acessível das partículas reactivas	$m_f^3 \cdot kg_c^{-1}$
V_c	=	volume duma esfera com raio igual ao da partícula (r_c)	m_c^3
V_s	=	volume duma casca localizada à periferia externa da partícula reactiva	m_c^3
X	=	numero de renovações de bolha	--
X_s	=	grau de conversão do carbono das partículas reactivas	--
X_{NO}	=	grau de conversão do No entre a entrada e a saída do leito fluidizado	--
w_c	=	massa de partículas reactivas por unidade de volume de sólidos totais	$kg_c \cdot (m_c^{-3} + m_p^{-3})$
y_L	=	fracção molar do reagente gasoso na camada limite das partículas reactivas	--
y_c^s	=	fracção molar do reagente gasoso à superfície exterior das partículas reactivas	--
y_e	=	fracção molar do reagente gasoso no <i>bulk</i> da emulsão	--
z	=	distância à base do leito fluidizado, $0 \leq z \leq H$	m_r

Símbolos gregos

μ	=	viscosidade dinâmica da mistura gasosa	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
β	=	fracção do caudal total de fluidização que ocorre como bolhas	--
ε_{mf}	=	fracção de vazios do leito às condições de mínima fluidização	$m_f^3\cdot m_e^{-3}$
ε_{ve}	=	fracção actual de vazios da emulsão (= ε_{mf})	$m_f^3\cdot m_e^{-3}$
ε_{vb}	=	fracção actual de vazios das bolhas	$m_f^3\cdot m_b^{-3}$
ε_e	=	fracção do volume do reactor ocupado pela emulsão	$m_e^3\cdot m_r^{-3}$
ε_b	=	fracção do volume do reactor ocupado pelas bolhas	$m_b^3\cdot m_r^{-3}$
ω_c	=	massa de partículas reactivas por unidade de volume do reactor	$\text{kg}_c\cdot m_r^{-3}$
φ_p	=	esfericidade das partículas do enchimento	--
τ_e	=	tortuosidade dos vazios da fase de emulsão	--
η	=	factor de eficiência para uma reacção química heterogénea de primeira ordem	--
δ_{dif}	=	espessura da camada limite das partículas reactivas	m_f
χ_c	=	porosidade das partículas reactivas	$m_f^3\cdot m_c^{-3}$
ρ_c	=	massa volúmica aparente das partículas reactivas	$\text{kg}_c\cdot m_c^{-3}$
ρ_p	=	massa volúmica aparente das partículas do enchimento	$\text{kg}_p\cdot m_p^{-3}$
ρ_g	=	massa volúmica do fluido gasoso	$\text{kg}_f\cdot m_f^{-3}$
ρ_s	=	massa volúmica verdadeira das partículas reactivas	$\text{kg}_c\cdot m_c^{-3}$
φ_c	=	esfericidade das partículas reactivas	--
τ_c	=	tortuosidade dos poros das partículas reactivas	--
Φ	=	Módulo de Thiele para uma reacção heterogénea de primeira ordem	--
ξ_c	=	distância adimensional ao centro da partícula (r/r_c)	--
ξ_m	=	posição da interface entre o núcleo parcialmente convertido (ou do núcleo não reagido) e a camada de cinzas (r_c/r_z)	--
η_s	=	factor de eficiência para uma reacção química heterogénea de primeira ordem a decorrer numa casca à periferia externa da partícula reactiva	--
σ	=	constante de Stefan-Boltzman (= $5,69\text{E}-8$)	$\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$
ε_c	=	emissividade das partículas de carbonizados	--
$\Delta H_{T,T_c}^\circ$	=	entalpia de reacção química à temperatura T	$\text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}$

Capítulo 1 - Introdução

Ao longo da história da Civilização Humana, a subsistência, a melhoria da qualidade de vida e o progresso económico têm sido acompanhados por uma conversão crescente de energia. De facto, tratando-se de uma quantidade comum indestrutível, a energia armazenada em combustíveis diversos (petróleo, carvão, biomassa, etc.), acessíveis ao Homem em maior ou menor quantidade, tem sido convertida noutras formas energéticas úteis (p.e., produtos energéticos, energia térmica) através de processos termoquímicos com uma eficiência máxima de conversão dependente do processo e da utilidade encontrada para as formas de energia disponíveis. Neste âmbito, a conversão da energia presente nas ligações químicas das estruturas moleculares dos combustíveis, ao envolver a respectiva destruição, dá origem à libertação de calor (energia térmica), cuja convertibilidade noutras formas de energia ocorre geralmente com eficiências limitadas.

Este conceito fundamental constitui um traço característico da termodinâmica, em que a conservação de energia acontece a par de uma geração de entropia nos processos irreversíveis naturais, como é o caso da utilização de combustíveis em centrais termoeléctricas ou em motores de combustão interna. Aliás, o aumento de entropia caracteriza todos os processos naturais, como o caso das reacções químicas, da condução térmica e da dissipação de energia mecânica na forma de calor.

Para que as sociedades modernas caminhem no sentido do modelo proposto para o futuro, o qual se designou de desenvolvimento sustentável, é fundamental que o entendimento desta limitação termodinâmica seja claro ao nível das actividades humanas dedicadas à utilização de combustíveis para fins energéticos, uma vez que esta traduz a eficiência “alvo” que o sistema global de conversão de energia deve alcançar.

Este trabalho, ao desenvolver-se em particular sobre o estudo das reacções heterogéneas de gasificação de carbonizados em leito fluidizado, não perde de vista estas preocupações com a melhoria da eficiência dos processos termoquímicos de conversão de energia, dado as reacções heterogéneas encontrarem diversas aplicações ao nível de conversão energética de combustíveis sólidos. Para além disso, as pesquisas desenvolvidas podem também ser úteis no âmbito do controlo de efluentes gasosos e em

processos que envolvam reacções químicas catalizadas por sólidos. Neste sentido, optou-se por orientar este texto introdutório para uma apresentação sobre a situação actual de disponibilidade e consumo de energia no Mundo, assim como dos principais processos de conversão energética de combustíveis sólidos. Uma revisão detalhada sobre o tema específico desta dissertação é apresentada no Capítulo 2.

1.1 *Tipologia dos recursos energéticos da Terra*

De uma forma geral, e considerando escalas de tempo razoáveis, as fontes de energia disponíveis na Terra, com potencial para serem usufruídas pela Civilização, podem ser organizadas em duas categorias principais (Culp, 1991): (i) os recursos capitais de energia, como sendo os combustíveis fósseis, a energia geotérmica e a energia nuclear; e (ii) as fontes de energia que resultam directa ou indirectamente da energia solar ou da acção gravitacional da Lua.

Do ponto de vista da disponibilidade futura, estas fontes de energia podem ser categorizadas em fontes de energia renováveis (energia solar, energia geotérmica, energia das ondas, energia eólica, energia das marés e energia hídrica), cujo aproveitamento tem sofrido um incremento significativo na última década (REN21, 2006; EIA, 2006), e fontes de energia não-renováveis (combustíveis fósseis e energia nuclear), à custa das quais se tem exercido o desenvolvimento económico das sociedades modernas (REN21, 2006; EIA, 2006).

As fontes de energia renováveis podem ainda ser classificadas quanto à continuidade, no sentido de que apresentam padrões diversos de disponibilidade no tempo. Assim, existem fontes de energia com potencial para um aproveitamento contínuo (energia hídrica, energia geotérmica e biomassa) e outras fontes cujas possibilidades de aproveitamento variam ao longo do tempo (energia eólica, energia das ondas, energia das marés e energia solar). De facto, sob o ponto de vista da gestão de sistemas energéticos destinados à produção e distribuição de energia eléctrica, é indispensável dispor-se de fontes de energia contínuas, dado ser difícil alcançar-se uma coordenação razoável entre as solicitações e os fornecimentos de energia eléctrica quando se dispõe apenas de fontes de energia com possibilidade de aproveitamento intermitente.

Os combustíveis fósseis referem-se ao carvão, petróleo, gás natural e outras formas de menor qualidade (areias asfálticas, etc.), sendo formados pela decomposição de matéria orgânica (i.e. uma representação material da energia solar), num processo a alta temperatura e pressão, e na ausência de oxigénio, que decorre em períodos de tempo

cuja representação cabe apenas na escala de tempo geológica (pelo que são recursos de energias não-renováveis à escala de tempo humana). Estes combustíveis são amplamente utilizados na actualidade para a produção de energia mecânica, energia eléctrica e energia térmica, através de processos termoquímicos (combustão, gasificação e pirólise) e ciclos termodinâmicos variados.

A energia geotérmica refere-se à energia térmica libertada no interior do planeta pelo decaimento de elementos radioactivos, da qual são conhecidas algumas representações naturais à superfície da Terra, nomeadamente os vulcões. Actualmente, o aproveitamento da energia geotérmica inclui (i) a utilização directa de água quente, armazenada à superfície ou a baixa profundidade, como fluido térmico para efeitos do aquecimento de espaços; (ii) a utilização do calor sensível de massas de água quente ou de rochas quentes, a baixa profundidade, através de permutadores de calor integrados num sistema destinado à produção de energia eléctrica, baseado no ciclo de *Rankine*; e (iii) a utilização do calor sensível de massas de água quente ou de rochas quentes, a baixa profundidade, através de bombas de calor destinadas ao aquecimento de espaços.

A energia nuclear refere-se geralmente à libertação de energia térmica em resultado da fusão ou fissão de núcleos de átomos, principalmente dos elementos plutónio e urânio, passível de ser convertida noutras formas de energia, nomeadamente em energia eléctrica em centrais termoeléctricas a vapor (ciclo de *Rankine*).

A radiação solar que alcança a atmosfera da Terra e a sua superfície, para além de ser uma fonte de energia directa passível de ser aproveitada através de tecnologias especializadas (painéis solares, painéis fotovoltaicos), é ainda responsável pela disponibilidade de outras formas de energia, nomeadamente: (i) energia das ondas, (ii) energia eólica, (iii) energia potencial armazenada sob a forma de massas de água retidas em albufeiras e barragens, e (iv) biomassa.

A acção gravitacional da Lua, por sua vez, ocasiona na Terra deslocamentos pronunciados das águas dos oceanos, conhecidos por marés, cuja energia mecânica pode também ser aproveitada na presença de condições de costa adequadas.

1.2 A utilização de energia primária no Mundo

Um dos principais desafios para humanidade, no futuro, consiste em compatibilizar as previsões de crescimento económico e de crescimento populacional com a disponibilidade de energia primária. De facto, considerando a evolução destes indicadores no passado, constata-se que nos últimos 2 séculos a população mundial

aumentou 6 vezes, a esperança média de vida 2 vezes e o consumo de energia primária 35 vezes (NRL, 2001), sendo que as previsões apontam para que o ritmo de crescimento económico global (a principal alavanca do consumo de energia) se mantenha nas próximas 2 décadas (a cerca de $3,2\%.\text{ano}^{-1}$) e o crescimento da população seja de cerca de 2 biliões de pessoas no mesmo período (OCDE/IEA, 2004).

A Figura 1.1 apresenta a evolução do consumo total de energia primária no Mundo, e também por tipo de fonte de energia. Entre 1980 e 2004, o consumo mundial de energia primária cresceu a um ritmo médio de $2,68\%.\text{ano}^{-1}$, atingindo cerca de $10000\text{ Mtep}.\text{ano}^{-1}$ em 2004 (EIA, 2006). Desde 2000, as estimativas apontam para um crescimento médio ainda mais acelerado de cerca de $2,81\%.\text{ano}^{-1}$ ($\approx 3,48\%.\text{ano}^{-1}$ entre 2002 e 2006) (EIA, 2006; BP, 2007). Todas as fontes de energia registaram um aumento de consumo entre 1980 e 2004 (Figura 1.1). Recentemente, a BP (2007) anunciou que em 2006 o consumo mundial de energia primária atingiu cerca de $11000\text{ Mtep}.\text{ano}^{-1}$.

A Figura 1.2 apresenta uma comparação de estimativas do consumo total mundial de energia primária (1996-2004), da companhia petrolífera BP (BP, 2007) (www.bp.com) e da Energy Information Administration (EIA, 2006) (www.eia.doe.gov), sendo possível observar linhas de tendência semelhantes, separadas por cerca de $0,5\text{ Mtep}$. De salientar, contudo, que a estimativa da BP (que é superior) considera apenas a energia hídrica ao nível das renováveis, enquanto a Energy Information Administration considerou todas as fontes renováveis (hídrica, biomassa, geotérmica, eólica, solar e resíduos).

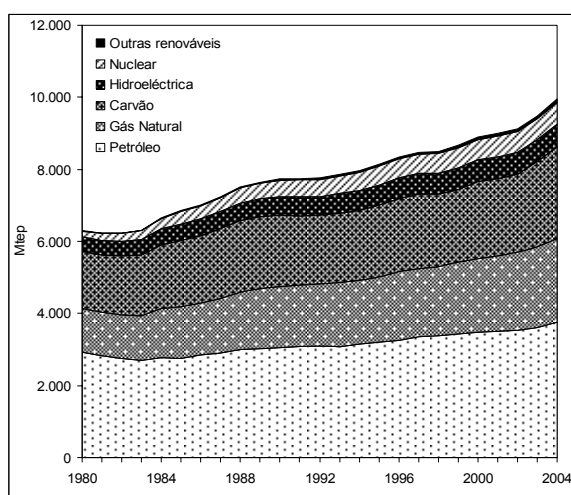


Figura 1.1 – Evolução do consumo total mundial de energia primária e também por tipo de fonte de energia (Fonte: EIA, 2006).

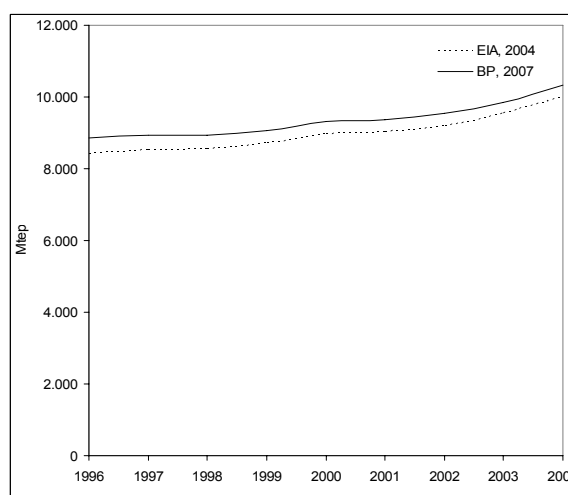


Figura 1.2 – Comparação de estimativas do consumo total mundial de energia primária (Fontes: BP, 2007; EIA, 2006).

Embora a utilização de materiais lenhosos tenha sido por longa data a principal fonte de energia da Civilização, no virar do século XIX foi possível antever a nova riqueza que o carvão representava para a produção industrial, através da sua utilização em máquinas motrizes capazes de converter o seu conteúdo energético em movimento, tornando-se então a principal fonte de energia (Boyle et al., 2004; Prigogine and Kondepudi, 1999). Porém, por volta de 1970, o petróleo recebeu o título de recurso energético mais utilizado no Mundo (Boyle et al., 2004), sendo actualmente produzidos diversos combustíveis derivados do petróleo (gasóleo, gasolina, fuelóleo, coque, etc.).

A Figura 1.3 apresenta a evolução da contribuição relativa das principais fontes de energia para o consumo mundial de energia primária, entre 1980 e 2004. É possível observar que a contribuição do petróleo tem decrescido ao longo dos anos, registando uma descida de 46,2 % para 37,7 % entre 1980 e 2004. Porém, esta tendência tem sido acompanhada por uma utilização crescente de gás natural e de carvão (Figura 1.1 e Figura 1.3), cujas fracções do consumo total em 2004 eram de 23,2 % e 25,6 %, respectivamente (Figura 1.4). Em 2004, os combustíveis fósseis garantiam cerca de 87 % do consumo mundial de energia primária (Figura 1.4), equivalente a $8630 \text{ Mtep.ano}^{-1}$. No mesmo ano, cerca de $705 \text{ Mtep.ano}^{-1}$ foram gerados a partir de fontes de energia renováveis ($\approx 7,1 \%$ do consumo mundial) e $616 \text{ Mtep.ano}^{-1}$ a partir de energia nuclear ($\approx 6,2 \%$ do consumo mundial) (Figura 1.4).

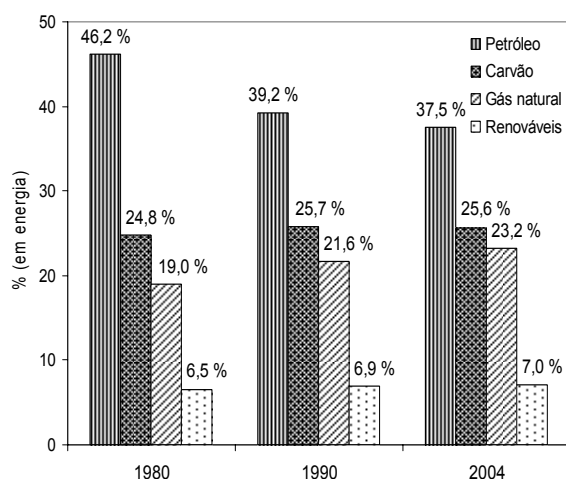


Figura 1.3 – Evolução da contribuição relativa das principais fontes de energia para o consumo mundial de energia primária (Fonte: EIA, 2006).

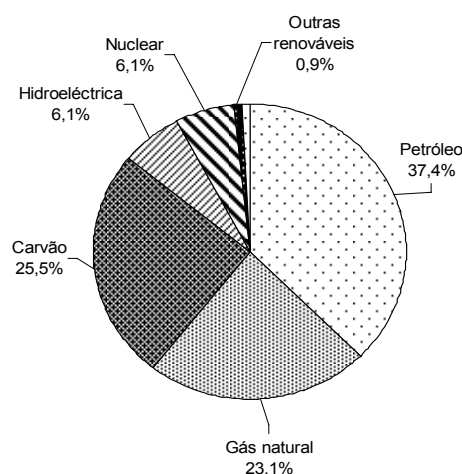


Figura 1.4 – Contribuição relativa das principais fontes de energia para o consumo mundial de energia primária em 2004 (Fonte: EIA, 2006).

Um aspecto que tem dado origem a alguma confusão e que interessa esclarecer é o facto das estimativas de consumo de energia primária nem sempre se referirem ao mesmo tipo de informação. De facto, a Figura 1.4 refere-se apenas às fontes de energia para as quais existe informação estatística documentada, pelo que a análise anterior não considerou o consumo de energia primária associado às fontes de energia usufruídas fora do contexto comercial. Neste domínio, assume especial destaque a utilização directa de biomassa nas habitações, p.e. para o aquecimento de espaços e preparação de refeições, nomeadamente em regiões rurais e nos países em desenvolvimento.

Contudo, encontram-se publicadas estimativas do consumo mundial de energia primária que consideram também a utilização de materiais não comercializados de biomassa (OCDE/IEA, 2003; Demirbas, 2005; Skytte et al., 2006), as quais apontam para que a contribuição das energias renováveis seja actualmente de cerca de 13 % a 16 % (Tabela 1.1). Em particular, estima-se que a biomassa represente 10-14 % do consumo mundial de energia primária (Hall, 1997; OCDE/IEA, 2003; Demirbas, 2005), sendo que essa fracção ronda 6 % no conjunto de países pertencentes à OCDE e 22,3 % nos restantes países em conjunto (OCDE/IEA, 2003). Do ponto de vista da constituição dos materiais de biomassa usados para a produção de energia, estima-se que a maior parte sejam materiais lenhosos (madeira e resíduos de madeira) (68%), seguidos de resíduos sólidos (24%), resíduos de actividades agrícolas (5%) e biogás (5%) (Demirbas, 2005).

Tabela 1.1– Contribuição relativa das diferentes fontes de energia para o consumo mundial de energia primária.

Fonte	Ano	Petróleo (%)	Carvão (%)	Gás natural (%)	Nuclear (%)	Renováveis (%)
EIA, 2006*	2004	37,7	25,8	23,3	6,2	7,0
Boyle et al. (2004)**	2000	34,7	21,6	21,4	6,7	15,6
OCDE/IEA, 2003**	2001	35,0	23,4	21,2	6,9	13,5
UNDP, 2004**	2001	35,1	22,6	21,7	6,9	13,7

* Considerando apenas formas de energia comercializadas;

** Considerando as formas de energia comercializadas e não comercializadas;

Do ponto de vista da localização geográfica das principais reservas e dos consumos de combustíveis fósseis, as Figura 1.5 e Figura 1.6 permitem concluir que não coincidem. De facto, actualmente o Médio Oriente apresenta 61,5 % e 40,5 % das reservas mundiais de petróleo e gás natural, respectivamente, mas consome apenas 7,2 % e 10,1 % destes combustíveis, respectivamente. No caso do carvão, existe uma maior concordância entre a localização das reservas e dos consumos, sendo que a região da Ásia/Pacífico apresenta a maior reserva (32,7 %) e o maior consumo (58,0 %).

Em 2006 as reservas mundiais de carvão eram estimadas em cerca de 606000 Mtep (Figura 1.5), sendo o combustível fóssil com uma distribuição geográfica mais uniforme (EUA, Rússia, Ucrânia, África do Sul, Austrália, China e Índia) (Figura 1.6). O petróleo e o gás natural apresentavam reservas conhecidas idênticas de cerca de 164000 Mtep, as quais se encontram concentradas em regiões específicas do globo; o gás natural está localizado sobretudo na Europa/Eurásia (Rússia) e no Médio Oriente (Irão, Qatar, Arábia Saudita e EAU) e o petróleo está concentrado no Médio Oriente (Irão, Iraque, Kuwait, Arábia Saudita e EAU). Perante estas evidências e atendendo ao facto da economia actual ser sustentada quase exclusivamente em fluxos de energia fóssil, é bastante crítica a situação futura em termos do binómio disponibilidade/procura de energia. De acordo com o cenário *business as usual* para o consumo de energia nas próximas décadas, existem estimativas que apontam para que a depleção das reservas de carvão aconteça por volta de 2220, de gás natural em 2070 e de petróleo em 2050 (Agarwal, 2007).

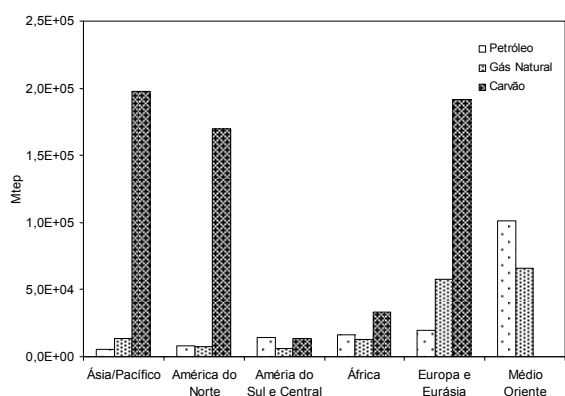


Figura 1.5 – Distribuição geográfica das reservas mundiais conhecidas de combustíveis fósseis (Fonte: BP, 2007)

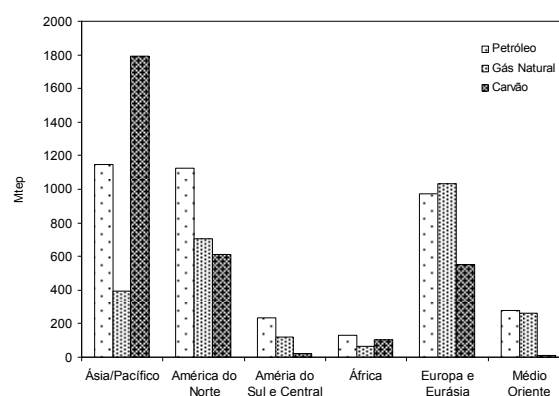


Figura 1.6 – Distribuição geográfica do consumo de energia primária (combustíveis fósseis) (Fonte: BP, 2007)

Nestas circunstâncias, tem sido conduzido um esforço a nível mundial no sentido da diversificação das fontes de energia renováveis, decorrente da escassez crescente de recursos de energia fóssil e do aumento continuado da concentração de gases com efeito de estufa (GEE) na atmosfera. O Protocolo de Quioto, que entrou em vigor a 16 de Fevereiro de 2005, tem precisamente o objectivo de estabilizar e reduzir as emissões de GEE em 5 % no período 2008-2012 face a 1990 (Leggett, 1998), nomeadamente através de um aumento da eficiência na utilização de energia final e da utilização de fontes de energias renováveis. De facto, o aumento pronunciado da concentração de CO₂ na

atmosfera, nas últimas décadas, tem sido atribuído à utilização intensiva e ineficiente de combustíveis fósseis nos países desenvolvidos (EEA, 2005).

Efectivamente, tem-se observado a nível mundial um aproveitamento crescente de fontes de energia renováveis, com um crescimento médio de cerca de $1,7 \text{ \%}\cdot\text{ano}^{-1}$ desde 1990 (OCDE/IEA, 2003). Em particular, o aproveitamento conjunto de energia solar, energia eólica e energia das ondas cresceu a $19,1 \text{ \%}\cdot\text{ano}^{-1}$, o aproveitamento de biomassa sólida a $1,5 \text{ \%}\cdot\text{ano}^{-1}$ e o aproveitamento de resíduos/biogás/biomassa líquida a $7,6 \text{ \%}\cdot\text{ano}^{-1}$ (OCDE/IEA, 2003). Contudo, a utilização de energias renováveis encontra-se ainda aquém do potencial mundial passível de ser explorado com custos económicos comportáveis (UNDP, 2000; Bilgen et al., 2004; Balat and Ayar, 2005) (Tabela 1.2).

Tabela 1.2 – Sumário da utilização actual de fontes de energia renováveis e respectivos potenciais de exploração com viabilidade técnico-económica e de exploração teórica (Fonte: UNDP, 2000).

Fonte de energia	Situação em 2001 (Mtep·ano ⁻¹)	Potencial com viabilidade técnico-económica (Mtep·ano ⁻¹)	Potencial teórico (Mtep·ano ⁻¹)
Hidroeléctrica	215,9	1194	3510
Biomassa	1193,9	> 6590	69245
Solar	2,4	> 37607	9,31E7
Eólica	2,9	15282	143265
Geotérmica	14,3	119048	3,34E9
Ondas	--	--	176694
Total	1428,4	> 181469	> 3,44E9

-- Não estimado.

A biomassa constitui de facto uma alternativa energética capaz de servir de forma contínua e sustentável as sociedades (McKenry, 2002; Bilgen et al., 2004; Parikka, 2004; Balat and Ayar, 2005; Demirbas, 2005; Skytte et al., 2006) e, sendo o único recurso renovável que dispõe de carbono fixo, encontra aplicações quer na produção de calor/energia mecânica quer na produção de combustíveis sintéticos.

Segundo Bilgen et al. (2004) a produtividade primária associada aos organismos autotróficos da Terra ronda os $220\text{E}9 \text{ ton}\cdot\text{ano}^{-1}$ (base seca), equivalente a cerca de $107500 \text{ Mtep}\cdot\text{ano}^{-1}$. O potencial anual de produção de energia a partir de recursos de biomassa é, contudo, bastante inferior, sendo estimado em cerca de $69245 \text{ Mtep}\cdot\text{ano}^{-1}$. No que diz respeito à utilização sustentável dos recursos de biomassa para efeitos da produção de energia a preços competitivos, os autores referem que actualmente existe potencial para $6447 \text{ Mtep}\cdot\text{ano}^{-1}$.

Por outro lado, Parikka (2004) realizou uma revisão bibliográfica sobre a utilização sustentável de biomassa para fins energéticos, tendo concluído que o potencial actual é

cerca de 2480 Mtep·ano⁻¹ (aproximadamente 993 Mtep·ano⁻¹ correspondem a materiais lenhosos), o que significa que actualmente a utilização mundial de biomassa corresponde a 40% do potencial disponível. De facto, a Ásia é a única região do planeta onde o padrão actual de consumo de biomassa é insustentável (Tabela 1.3), representando 60% do consumo mundial. A América, África e Ásia apresentam cerca de 80% do potencial sustentável de biomassa, enquanto a Europa detém apenas 9% (Tabela 1.3).

McKenry (2002) refere que o potencial mundial para a produção sustentável de energia a partir de materiais lenhosos provenientes das florestas e de resíduos de biomassa gerados em actividades agrícolas é cerca de 717 Mtep·ano⁻¹, que é da mesma ordem de grandeza do valor apresentado em Parikka (2004) para materiais lenhosos.

Tabela 1.3 – Potencial actual de utilização sustentável de biomassa para fins energéticos (valores em Mtep·ano⁻¹) (Fonte: Parikka, 2004).

Potencial sustentável	América do Norte	América do Sul e Central	Ásia	África	Europa	Médio Oriente	Ex-União Soviética	Mundo
Materiais lenhosos	305,6	140,9	183,9	128,9	95,5	9,6	128,9	993,3
Culturas energéticas	97,9	288,9	26,3	331,9	62,1	0	86,0	893,0
Outros	71,6	83,6	305,6	50,1	54,9	7,2	23,9	592,1
Total	475,1	513,4	515,8	510,9	212,5	16,8	238,8	2478,5
Utilização actual/potencial sustentável (%)	16	12	108	39	22	7	5	38

Os resultados apresentados por Parikka (2004) mostram que o consumo actual de biomassa no Mundo é cerca de 950 Mtep·ano⁻¹. Contudo, outras referências bibliográficas citadas neste trabalho (Tabela 1.1) apresentam estimativas superiores da ordem de 1500 Mtep·ano⁻¹.

1.3 Consumo de energia final no Mundo

Segundo os dados da International Energy Agency (www.iea.org) o consumo de energia final no Mundo cresceu a um ritmo médio de 2,14 %.ano⁻¹, entre 1973 e 2005, atingindo 7912 Mtep·ano⁻¹ em 2005 (OCDE/IEA, 2007). Com a excepção do carvão, todas as fontes de energia registaram um aumento da procura ao longo das últimas décadas, com destaque para a electricidade e o gás natural (OCDE/IEA, 2007). Assim, apenas 69 % da energia primária utilizada no Mundo é efectivamente disponibilizada aos consumidores finais, nomeadamente em resultado do consumo de energia no sector energético, da transformação em formas de energia sem utilidade em centrais térmicas (equivalente a cerca de 60% da diferença) e das perdas durante as actividades de distribuição de energia (OCDE/IEA, 2007)

O petróleo tem sido a principal fonte de energia final, com uma contribuição em 2005 de 43,4 %, embora tenha registado uma diminuição significativa face a 1973 (Figura 1.7). Por outro lado, o gás natural e a electricidade mostraram um aumento idêntico nesse período e em 2005 apresentavam contribuições semelhantes de cerca de 16 %. O carvão é o combustível fóssil com menor expressão ao nível do consumo final de energia, com uma contribuição de apenas 8,3 % em 2005. No mesmo ano, a biomassa representava cerca de 13 % do consumo de energia final (Figura 1.7), embora a sua utilização varie significativamente no Mundo: na Europa, América do Norte e Médio Oriente a biomassa representa 2-3 % do consumo de energia final, enquanto em África e na Ásia pode atingir 55-60 % (Demirbas, 2005).

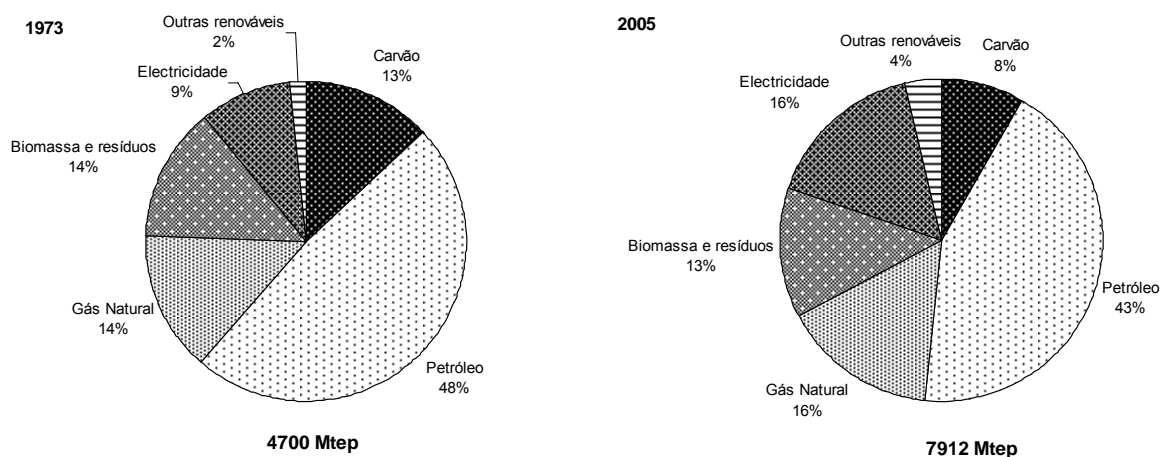


Figura 1.7 – Distribuição do consumo de energia final por tipo de fonte em 1973 e em 2005. Nota: outras renováveis refere-se, nomeadamente, à energia geotérmica. (Fonte: OCDE/IEA, 2007).

Ao longo das últimas décadas a aplicação de petróleo para efeitos da produção de energia eléctrica tem decrescido relativamente a outras fontes de energia, em particular, energias renováveis (Figura 1.8). Com efeito, actualmente cerca de 18 % da electricidade é gerada a partir de fontes de energia renováveis, atingindo uma contribuição semelhante à do gás natural (19,7 %). O carvão é o combustível fóssil mais usado em centrais termoelectricas, assegurando a produção de 40 % da energia eléctrica mundial, sendo este o principal motivo para que a contribuição do carvão ao nível do consumo de energia final seja bastante inferior à correspondente contribuição no consumo de energia primária (Figura 1.4 e Figura 1.7). De facto, enquanto o petróleo e o gás natural encontram aplicações directas como fontes de energia final, nomeadamente no sector dos

transportes, no comércio e serviços e no sector doméstico (consumidores finais de energia), actualmente o carvão é sobretudo utilizado no sector energético (Figura 1.8).

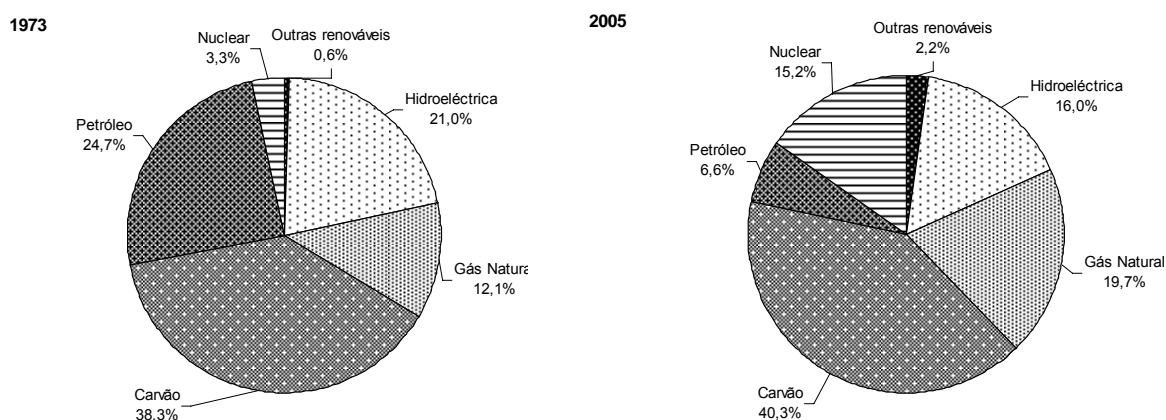


Figura 1.8 – Contribuição relativa das diferentes fontes de energia para a produção mundial de energia eléctrica em 1973 e 2005. Nota: outras renováveis refere-se, nomeadamente, à energia geotérmica. (Fonte: OCDE/IEA, 2007).

Em relação ao consumo de energia final por sector de actividade, observa-se que as indústrias, os transportes e o sector doméstico representam 29,6 %, 28,4 % e 28,9 % do consumo total, respectivamente (Figura 1.9). Excepto para as indústrias, o consumo de energia tem aumentado em todos os sectores de actividade, com especial destaque para os transportes, onde a frota de veículos privados têm aumentado o consumo de energia a cerca de $1,5 \text{ \%} \cdot \text{ano}^{-1}$, entre 1973 e 1998 (OCDE/IEA, 2004b).

De facto, actualmente, cerca de 60 % do petróleo (final) é consumido no sector dos transportes (OCDE/IEA, 2007), pelo que este quadro realça a importância de se desenvolverem esforços no sentido de (i) diversificar as fontes de energia passíveis de serem usadas ao nível dos meios de transporte (a longo prazo); (ii) melhorar a eficiência energética dos meios de transporte rodoviários (a curto/médio prazo); e (iii) utilizar combustíveis sintéticos na frota actual de veículos privados (a curto/médio prazo). No caso do carvão, mais de 75 % é usado ao nível das indústrias, muito embora, este sector de actividade venha a aumentar significativamente o consumo de electricidade ao longos dos anos (em termos absolutos e relativos) (OCDE/IEA, 2004b; OCDE/IEA, 2007). Em 2005, o sector industrial consumia 41 % da energia eléctrica gerada mundialmente e o sector doméstico cerca de 35 % (OCDE/IEA, 2004b; OCDE/IEA, 2007). No caso do gás natural, a maioria do consumo ocorre nos sectores industrial e doméstico, de aproximadamente 70 % em conjunto e em partes iguais (OCDE/IEA, 2004b; OCDE/IEA, 2007).

Em relação à aplicação actual das fontes de energia renováveis, estima-se que 21,2 % seja empregue na produção de energia eléctrica, 59,2 % no sector doméstico, no comércio e serviços (sobretudo no aquecimento de espaços e na preparação de refeições), 11,6 % nas indústrias, 5,1 % no sector dos transportes e uma fracção minoritária noutras actividades (OCDE/IEA, 2003). Em particular, no que diz respeito à utilização de recursos de biomassa, a maioria é usada no sector doméstico (56 %), nas indústrias (21 %) e em centrais termoeléctricas (20 %) (Demirbas, 2005).

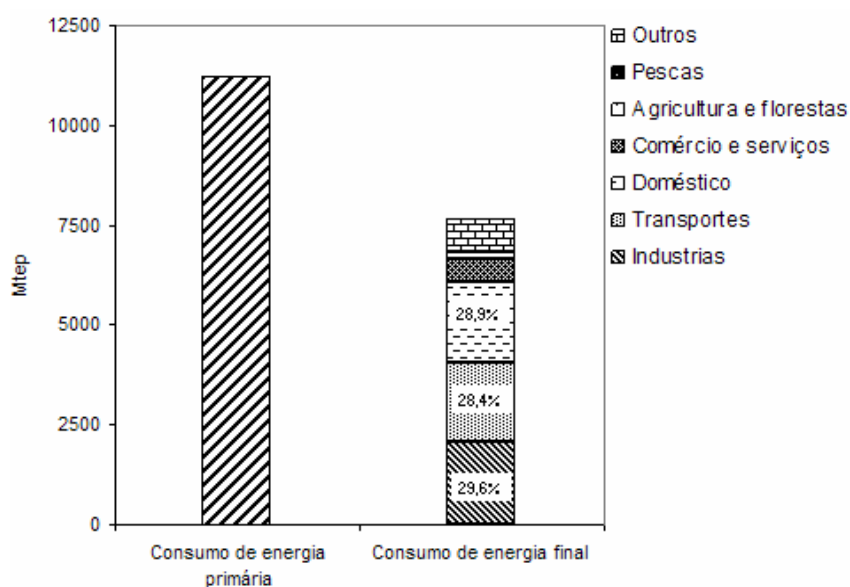


Figura 1.9 – Consumo de energia primária e de energia final no Mundo, em 2004. Distribuição do consumo de energia final por sector de actividade em 2004. Nota: “Outros” refere-se a consumos de energia não especificados e a reservas de energia nacionais (Fonte: OCDE/IEA, 2007).

1.4 Utilização de energia primária em Portugal

Nos últimos tempos, a evolução da situação energética nacional é caracterizada por uma diminuição continuada da eficiência de produção de riqueza por unidade de energia primária utilizada, ditada por um aumento pronunciado do consumo de energia, sobretudo de origem fóssil, e à custo do fornecimento crescente de energia externa.

De facto, entre 1990 e 2004 o consumo de energia primária em Portugal cresceu a $3,57 \text{ \%}\cdot\text{ano}^{-1}$ enquanto o crescimento médio do PIB foi de $2,94 \text{ \%}\cdot\text{ano}^{-1}$, traduzindo-se num aumento sustentado do rácio energia primária/PIB (Figura 1.10). Por outro lado, Portugal não pratica a exploração de energias fósseis desde 1994 (altura em que terminou a exploração do carvão nacional) e com um quadro energético fortemente

apoiado na utilização de combustíveis fósseis, tem-se registado um aumento da dependência nacional em relação a reservas de energia localizadas no estrangeiro. Em 1990 a dependência energética do exterior situava-se em 82 %, sendo que na actualidade ronda os 86 % (Figura 1.11), dos quais 69,2 % são de petróleo, 14 % de carvão, 14,4 % de gás natural e 2,4 % de electricidade. A produção doméstica de energia tem sido dominada pela biomassa e resíduos (65-75%) e energia hidroeléctrica (25-35%) (DGEG, 2007a). Esta situação é particularmente crítica pois torna a economia nacional bastante dependente dos preços das matérias-primas energéticas importadas.

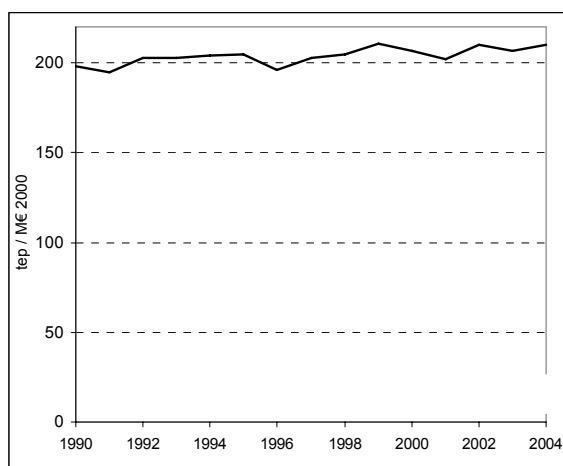


Figura 1.10 – Evolução da intensidade nacional em energia primária entre 1990 e 2004. (Fonte: DGEG, 2007a)

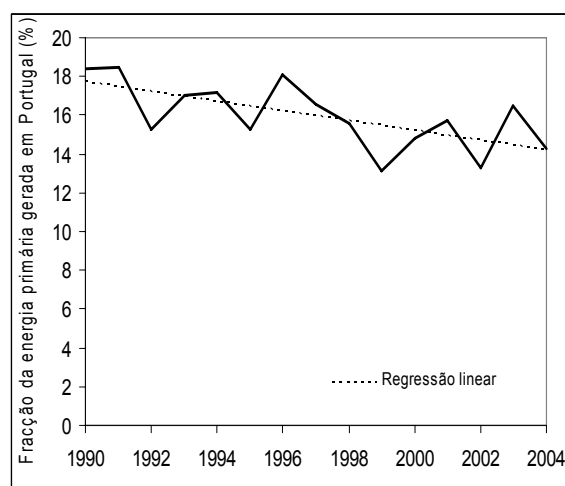


Figura 1.11 – Fracção do consumo de energia primária satisfeito através da produção nacional de energia (Fonte, DGEG, 2007a).

Em 2004 estimava-se o consumo nacional de energia primária em $26,4 \text{ Mtep} \cdot \text{ano}^{-1}$ (Figura 1.12), sendo 50 % superior ao consumo registado em 1990, o que coloca Portugal nas primeiras posições do *rank* de países da Europa com maior aumento do consumo de energia (EEA, 2005b). Esta evolução é marcada por um período de crescimento acentuado na segunda metade da década de 90, onde o consumo de energia cresceu a cerca de $5,38 \% \cdot \text{ano}^{-1}$ (cerca de 2 pontos percentuais acima da média 1990-2004). É possível constatar que este comportamento apresenta uma relação evidente com a evolução do crescimento da economia nacional (OCDE/IEA, 2004c), coincidindo também com o início da importação de gás natural em 1997 (Figura 1.12).

O petróleo tem sido de longe o combustível fóssil com maior expressão ao nível do consumo de energia primária (Figura 1.12), com uma contribuição relativa em 2004 de 59,5 % (Figura 1.13) (em 2003 a média europeia era de 37,4 % (EEA, 2006)). O carvão, o

gás natural e as energias renováveis apresentavam contribuições semelhantes em 2004, de 13 %, 12,8 % e 14,6 %, respectivamente. Em Portugal não existe aproveitamento de energia nuclear, muito embora tenham sido grandes os investimentos nesta área de I&D (OCDE/IEA, 2004c), fazendo uso do reactor nuclear de investigação localizado no Instituto Tecnológico e Nuclear (www.itn.pt).

Em relação à variação das fracções de cada fonte de energia entre 1990 e 2004, observa-se que a introdução do gás natural no mercado de energia nacional resultou principalmente num decréscimo da dependência portuguesa em relação ao petróleo. De facto, entre 1990 e 1996 o petróleo assegurava 65-69 % das necessidades energéticas nacionais, baixando posteriormente, de forma gradual, para os 60 % actuais (Figura 1.13). A contribuição relativa do carvão também vem a diminuir lentamente, desde 15-18 % na década de 90 para 13-15 % após o ano 2000. Já a fracção correspondente ao conjunto das energias renováveis não apresentou variações significativas entre 1990 e 2004, embora o seu aproveitamento para a produção de energia eléctrica apresente uma evolução recente muito positiva (Figura 1.17).

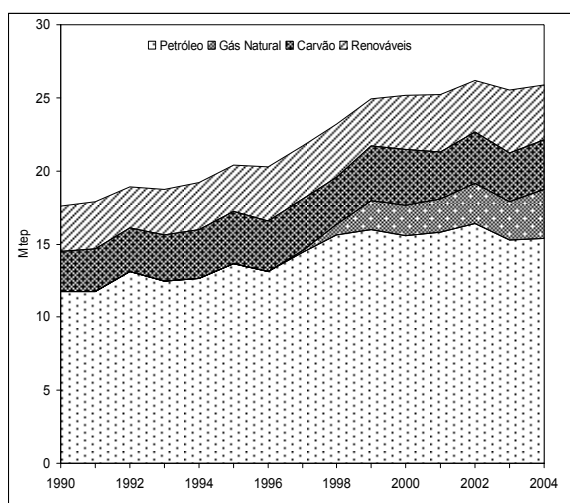


Figura 1.12 - Evolução do consumo de energia primária em Portugal e também por tipo de fonte de energia (Fonte: DGEG, 2007a).

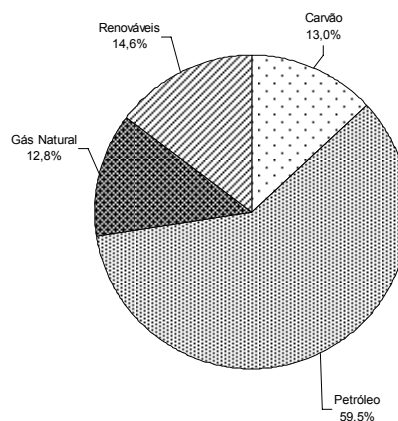


Figura 1.13 - Contribuição relativa das principais fontes de energia para o consumo de energia primária em Portugal, em 2004 (Fonte: DGEG, 2007a).

1.5 Consumo de energia final em Portugal

O consumo nacional de energia final assenta sobretudo no petróleo (56,8 %) e na electricidade (20,5 %) (Figura 1.15), sendo as alterações mais significativas, nos últimos

anos, a diminuição da utilização de carvão (actualmente cerca de 96 % do carvão importado é usado na produção de energia eléctrica) e a penetração do gás natural na economia nacional (cerca de 41 % do gás natural importado é disponibilizado ao consumidor final) (Figura 1.15). Em termos médios, o consumo de energia final cresceu a $4,33 \text{ \%}\cdot\text{ano}^{-1}$ entre 1990 e 2004, sendo actualmente da ordem de $18,7 \text{ Mtep}\cdot\text{ano}^{-1}$. Nesse período, o petróleo e a electricidade apresentaram o crescimento médio mais rápido, de $4,6 \text{ \%}\cdot\text{ano}^{-1}$ e $6,5 \text{ \%}\cdot\text{ano}^{-1}$, respectivamente.

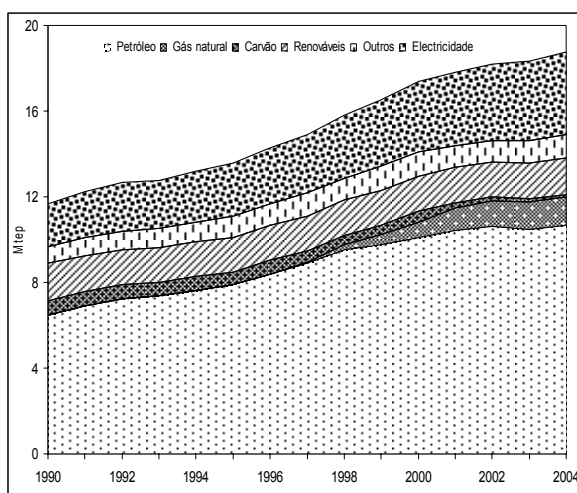


Figura 1.14 - Evolução do consumo de energia final em Portugal e também por tipo de fonte de energia. (Fonte: DGEG, 2007b)

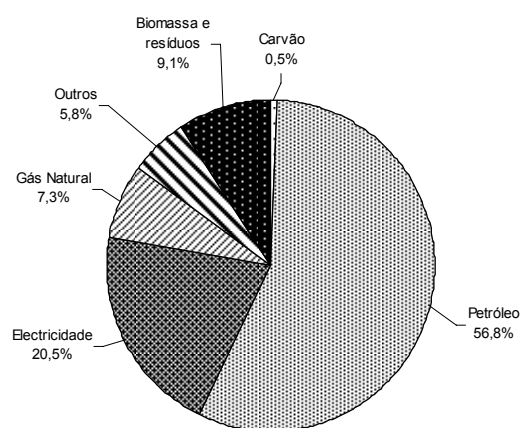


Figura 1.15 - Distribuição do consumo nacional de energia final, por tipo de energia, em 2004. (Fonte: DGEG, 2007b)

O sector dos transportes representa a maior parcela do consumo de energia final (35,5 %), seguido das indústrias transformadoras (28,3 %), do sector doméstico (16,2 %) e dos serviços (12,9 %) (DGEG, 2007c) (Figura 1.16). A maior parte dos sectores da economia apresenta um *mixing* energético dominado pelo petróleo, nomeadamente os transportes, onde o petróleo representa 99 % do consumo do sector, equivalente a 60 % do consumo total nacional (em particular, o modo rodoviário é responsável por 90 % do consumo de energia do sector dos transportes). Todo o carvão que ocorre como energia final (cerca de 4 % do total primário) é utilizado nas indústrias transformadoras, sendo também neste sector de actividade que ocorre a maior parte do consumo de gás natural (cerca de 73 % do total nacional). Em relação ao consumo de electricidade, a maior parte do consumo ocorre nas indústrias transformadoras (48 %), no sector doméstico (22 %) e nos serviços (25 %). O sector doméstico é aquele que depende menos do petróleo e também o que consome mais energia oriunda de fontes renováveis.

Nestas circunstâncias é claro que para alcançar maior segurança no abastecimento energético nacional, é necessário um empenho nacional forte no desenvolvimento de estratégias integradas para a produção de combustíveis alternativos destinados aos transportes, dado tratar-se de um sector com um acréscimo rápido do consumo de energia (em 2004 o consumo equivalia a 190 % do valor registado em 1990) e com um leque de opções de propulsão muito reduzido (baseado sobretudo nos ciclos Diesel e Otto). Efectivamente, a promoção da utilização de biocombustíveis nos transportes é uma das prioridades da política energética portuguesa, enquadrada, entre outros, pela Resolução do Conselho de Ministros n.º 169/2005 e pelo Decreto-Lei n.º 62/2006, cuja meta mais recente neste âmbito é a substituição de 10 % (base energética) dos combustíveis rodoviários por biocombustíveis, até 2010 (www.dgge.pt). Para além do desenvolvimento da opção biodiesel e álcoois, seria bastante oportuno enquadrar o reforço nacional em tecnologias de conversão energética de biomassa na lógica do conceito de “biorefinarias”, destinadas a realizar poligeração (electricidade, calor, combustíveis alternativos e até produtos não energéticos) a partir de biomassa.

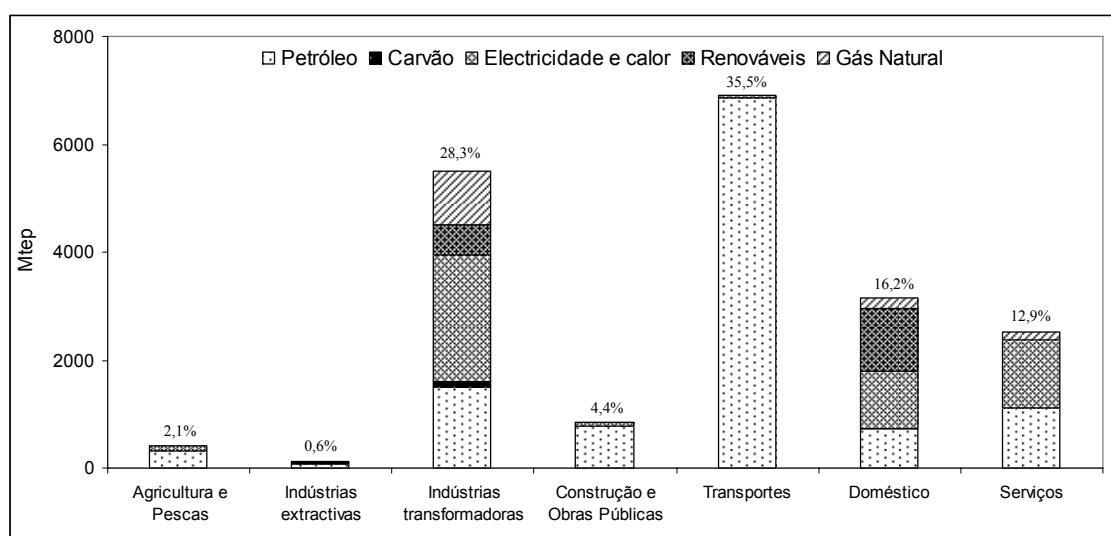


Figura 1.16 - Consumo de energia final por sector de actividade e por fonte de energia, em 2004. (Fonte: DGEG, 2007c)

Quanto ao aproveitamento de energias renováveis, ultimamente tem ocorrido um incremento anual significativo da produção nacional de energia eléctrica a partir de sistemas de conversão de energia eólica e de biomassa (Figura 1.17), fazendo com que as energias renováveis não-hidroeléctrica representem actualmente cerca de 8,2 % da produção total nacional de electricidade (50 % superior à produção registada em 1995).

Em particular, a utilização dos recursos eólicos tem sido uma prioridade nacional clara, considerando o aumento de 110 vezes da produção eléctrica em parques eólicos na última década (Figura 1.17). A utilização de biomassa para a produção de electricidade apresenta também uma evolução positiva, com um aumento médio de $10,1 \text{ \%}\cdot\text{ano}^{-1}$ entre 1995 e 2005, sendo notório um crescimento mais acentuado da produção anual a partir de 1999 (Figura 1.17). A energia solar fotovoltaica e a energia geotérmica tiveram um crescimento médio na última década de $5 \text{ \%}\cdot\text{ano}^{-1}$ e $1,6 \text{ \%}\cdot\text{ano}^{-1}$, respectivamente, sendo ainda reduzida a correspondente produção de electricidade ($<100 \text{ GWh}\cdot\text{ano}^{-1}$).

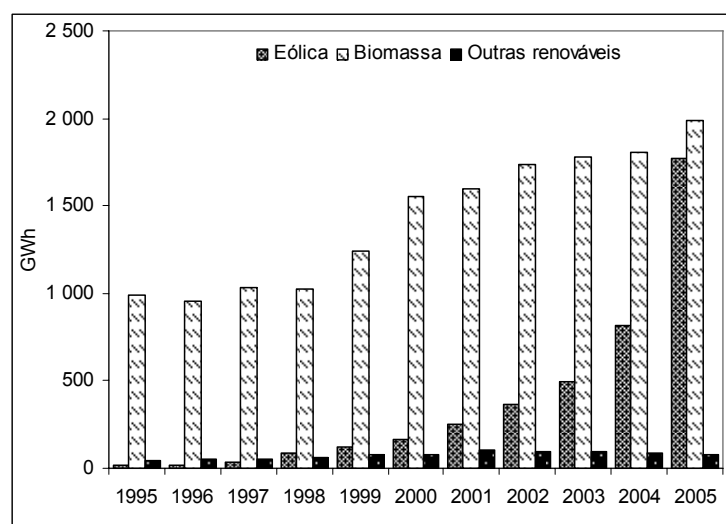


Figura 1.17 – Evolução da produção nacional de energia eléctrica a partir de fontes de energia renováveis (excluiu-se da análise a energia hidroeléctrica). (Fonte: DGEG, 2007d).

A meta nacional para a produção de electricidade de origem renovável evidencia a aposta forte da política energética nacional na diversificação das fontes de energia, correspondendo a uma produção anual de electricidade equivalente a 45 % do consumo nacional, a partir de um leque amplo de recursos renováveis (www.dgge.pt) (trata-se de uma revisão da meta estabelecida na Resolução do Conselho de Ministros n.º 169/2005 - 39 %). Na vertente da energia eólica o objectivo é alcançar 5100 MW de capacidade instalada em 2012, cinco vezes superior à capacidade que existia em 2005. No âmbito da biomassa, foi lançado recentemente um concurso internacional para a construção de novas centrais termoeléctricas a biomassa florestal (Duarte, 2006), com potências de até $12 \text{ MW}_{\text{th}}$, com o objectivo de se alcançar em 2010 um total de 250 MW. Está ainda previsto o reforço da potência instalada para a energia hidroeléctrica (5575 MW em 2010 face aos 4818 MW em 2005), energia solar fotovoltaica (nomeadamente através da nova

Central Fotovoltaica de Amareleja – Moura com 64 MW) e energia das ondas (criação de uma zona piloto com um potencial de exploração de até 250 MW).

A Figura 1.18 mostra um dos motivos da diferença observada entre o consumo nacional de energia primária ($26,4 \text{ Mtep}\cdot\text{ano}^{-1}$) e o correspondente consumo de energia final ($18,7 \text{ Mtep}\cdot\text{ano}^{-1}$), o qual é relativo à eficiência da conversão energética de combustíveis em electricidade, através de sistemas de conversão baseados em processos termoquímicos (combustão) de suporte à realização de ciclos termodinâmicos destinados à conversão de energia térmica em energia mecânica. Trata-se, portanto, de processos com uma eficiência térmica necessariamente inferior à unidade e ainda candidatos à destruição de exergia. No caso presente, construído a partir de quadros de balanços de energia nacionais, estima-se que cerca de 50 % do conteúdo energético dos combustíveis usados para efeitos da produção de electricidade seja convertido em energia térmica a baixa temperatura e, portanto, sem qualidade. As restantes parcelas da referida diferença referem-se ao consumo próprio do sector energético (refinarias, centrais termoeléctricas, etc.) e a perdas durante a distribuição de energia ao consumidor final (nomeadamente durante a distribuição de electricidade).

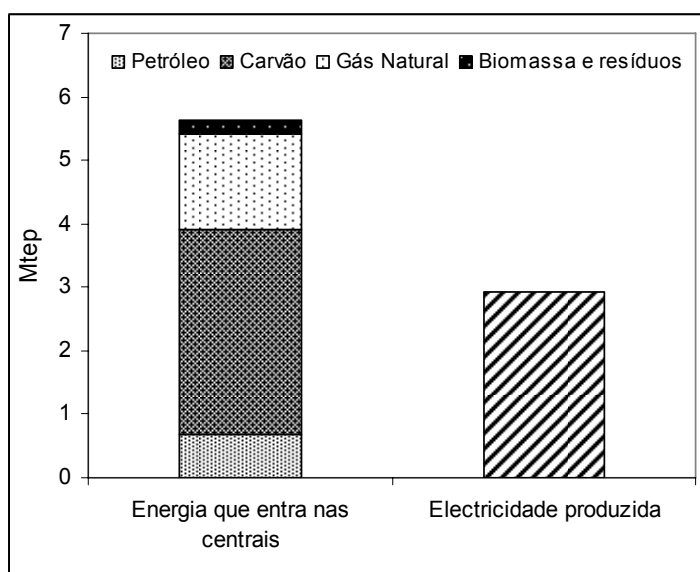


Figura 1.18 – Energia processada em centrais termoeléctricas nacionais e correspondente produção de electricidade, em 2004. (Fontes: DGEG, 2007a, 2007b, 2007c).

1.6 Conversão energética de combustíveis sólidos

De uma forma geral, o quadro apresentado nas secções anteriores sobre a evolução passada da utilização de recursos energéticos primários e das aplicações oferecidas às diferentes formas de energia final, traduz uma preocupação global crescente em relação às provisões energéticas para o futuro da Civilização, em resultado de se ter estabelecido uma estrutura económica com um consumo intensivo de recursos fósseis finitos e difícil de ser adaptada a curto/médio prazo para o aproveitamento de novas formas de energia. Com efeito, ao nível da utilização final a procura de energia tem incidido sobretudo em combustíveis derivados do petróleo, no gás natural e na electricidade.

Neste contexto, as tecnologias de conversão energética de combustíveis sólidos (nomeadamente, carvão, biomassa e resíduos) deverão assumir nos tempos futuros uma importância considerável quer na produção de electricidade e energia térmica, quer na produção de produtos energéticos destinados ao sector dos transportes, actualmente sobretudo dependente de infra-estruturas de distribuição de produtos energéticos líquidos derivados do petróleo (nomeadamente gasóleo e gasolina).

Para isso contribui o facto de se conhecerem reservas de carvão susceptíveis de assegurar as necessidades globais para além do século XXI (Thielemann et al., 2007; Agarwal, 2007), tratando-se duma disponibilidade futura significativamente superior à de petróleo ou de gás natural (Agarwal, 2007), que tende a resultar também numa evolução favorável dos preços do carvão. Por outro lado, o desenvolvimento económico asiático (nomeadamente da China e Índia) deverá ser exercido sobretudo à custa das reservas locais de carvão, podendo levar à sua “liquidação” ainda durante este século (Thielemann et al., 2007). De facto, a EIA prevê que a potência instalada em centrais térmicas a carvão atinja 2000 GW em 2030, contra os cerca de 1120 GW em 2003 (EIA, 2006). Mais de 61 % das instalações prevista serão construídas na China (546 GW), seguindo-se os EUA com 16,7% (147 GW) e a Índia com 10,7 % (94 GW) (EIA, 2006). Com efeito, apesar das estimativas apontarem o gás natural como o combustível fóssil cuja utilização deverá experimentar o crescimento mais acentuado nas próximas décadas, o carvão deverá manter no futuro uma contribuição apreciável na produção de energia eléctrica, da ordem de 35 % (OCDE/IEA, 2004d; Rukes & Taud, 2004). A utilização de carvão para efeitos da produção de combustíveis adequados aos meios de transporte dotados de sistemas de propulsão térmica (nomeadamente, motores de combustão interna) tem recebido também crescente interesse da comunidade científica (p.e. Dry, 2001; Ocampo

et al., 2003; Davis, 2005; Levenspiel, 2005; Collot, 2006; Shoko et al., 2006; van Dyk et al., 2006), fazendo uso de processos de pirólise, gasificação e síntese.

Quanto ao aproveitamento futuro de biomassa, a principal alavanca para o desenvolvimento de mercados energéticos para este recurso reside nas preocupações crescentes com o desenvolvimento sustentável (nomeadamente, atendendo à segurança do abastecimento energético das sociedades e às alterações climáticas), de que são exemplo as conferências realizadas no Rio de Janeiro em 1992 e Quioto em 1997. Neste sentido, têm sido dirigidas atenções redobradas à pesquisa de fontes de energia renováveis, das quais sobressai a biomassa no âmbito da produção de calor/electricidade e em particular na produção de combustíveis alternativos destinados aos transportes (McKendry, 2002; Bridgwater, 2003; Demirbas, 2004; Agarwal, 2007).

A Figura 1.19 apresenta uma comparação de várias tecnologias de conversão de combustíveis em energia eléctrica (ou mecânica), quanto à eficiência de conversão e respectivas gamas de potência. De facto, a complementaridade de temperaturas de operação dos ciclos de *Brayton* (cerca de 1350-550 °C) e *Rankine* (cerca de 600-15 °C) faz das centrais termoeléctricas de ciclo combinado os sistemas de alta potência (>10 MW) com maior eficiência de conversão energética, de até 60 %. Em comparação, as centrais termoeléctricas de ciclo simples apresentam eficiências 10-20 % inferiores. Num patamar de potência inferior (<10 MW) surgem as células de combustível, em particular os dispositivos baseados em electrólitos cerâmicos porosos, os motores de combustão interna a diesel e as microturbinas a gás (Figura 1.19).

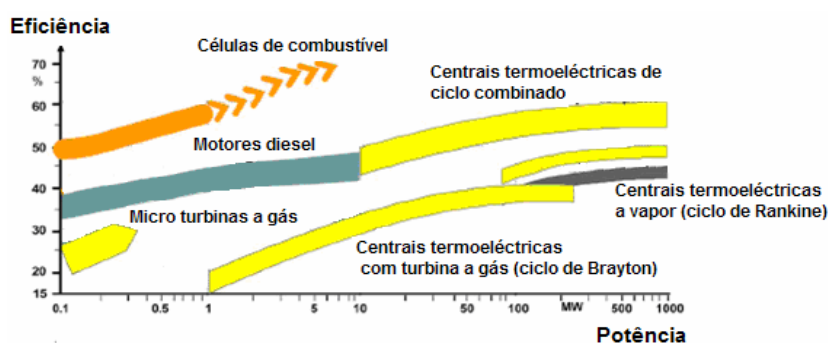


Figura 1.19 – Eficiência *versus* potência de tecnologias de conversão energética de combustíveis. (Fonte: adaptado de Rukes & Taud, 2007).

Ao contrário de outras tecnologias com necessidades de I&D localizadas no aumento simultâneo da eficiência e potência (a par duma redução dos custos de investimento), como é o caso das células de combustível, no caso das centrais termoeléctricas os esforços de I&D actuais centram-se sobretudo no melhoramento da eficiência,

nomeadamente ao nível da performance dos reactores de combustão/gasificação, das propriedades termodinâmicas possíveis de alcançar para o vapor (temperatura e pressão) e de novos materiais destinados aos geradores de vapor (i.e. permutadores de calor) (Beér, 2007; Rukes & Taud, 2007; Yeh & Rubin, 2007).

Nos pontos seguintes faz-se uma breve apresentação das principais tecnologias disponíveis para a conversão energética de combustíveis sólidos, baseadas sobretudo em processos termoquímicos de combustão e gasificação.

1.6.1 Centrais térmicas baseadas no ciclo de Rankine

Os sistemas utilizados para realizar o aproveitamento energético de combustíveis sólidos através de máquinas térmicas a vapor (ciclo termodinâmico de *Rankine*), fazem uso de reactores que permitem converter a energia química dos combustíveis em energia térmica (por meio do processo de combustão), com o objectivo de oferecer energia térmica de alta qualidade capaz de produzir vapor em condições de temperatura e pressão adequadas ao funcionamento de turbinas a vapor. A expansão adiabática do vapor nas turbinas resulta na realização de trabalho mecânico que posteriormente pode ser convertido em energia eléctrica por meio de um gerador.

A Figura 1.20 apresenta o *layout* de uma central termoeléctrica a vapor típica, onde é possível observar os componentes principais: (i) o reactor de combustão com um permutador de calor integrado para produzir vapor; (ii) o grupo de turbinas a vapor acoplado ao gerador e transformador; (iii) o sistemas de arrefecimento do circuito de vapor/água líquida, incluindo o condensador e as torres de refrigeração; e (iv) o sistema de tratamento e controlo do efluente gasoso.

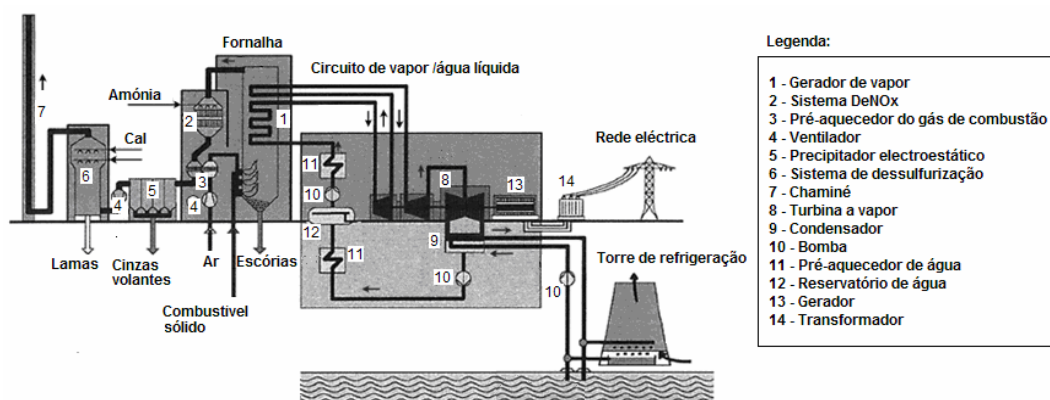


Figura 1.20 – Esquema de uma central termoeléctrica a vapor típica, com combustível pulverizado. (Fonte: adaptado de Beér, 2007)

A eficiência de conversão energética de centrais termoeléctricas a vapor tem sido alvo de melhoramentos significativos nas últimas décadas. Segundo Yeh & Rubin (2007) em 1900 as centrais em operação nos EUA apresentavam eficiências inferiores a 10 %, tendo-se alcançado nos 60 anos seguintes o patamar de 40 % (baseado no PCI), sobretudo à custa do desenvolvimento tecnológico dos reactores de combustão. Trata-se da eficiência típica de centrais com condições de vapor subcríticas, da ordem de 16 MPa e 540 °C (Beér, 2007). Contudo, caso se disponha de condições supercríticas para o vapor, tipicamente 25 MPa e 565 °C, é possível atingir eficiências superiores de 42-45 % (Rukes & Taud, 2004; Beér, 2007; Yeh & Rubin, 2007). Mais recentemente têm sido implementadas centrais, sobretudo no Japão e na Europa onde os preços do carvão são mais altos, com condições de vapor de 28-30 MPa e 600°C (ultra-supercríticas) com eficiências superiores a 45 % (Rukes & Taud, 2004; Beér, 2007).

A Figura 1.21 mostra algumas medidas que podem melhorar a eficiência de centrais termoeléctricas a vapor, as quais resultam fundamentalmente do entendimento da 2ª Lei da Termodinâmica e do ciclo termodinâmico de *Rankine*. Em primeiro lugar, devem ser criadas condições na câmara de combustão (tempo de residência, temperatura, turbulência, dimensão das partículas do combustível, etc.) conducentes à conversão completa do combustível (notar que o processo de combustão de materiais sólidos decorre em várias etapas, incluindo a secagem, desvolatilização, combustão de voláteis e combustão do carbonizado). Depois, devem ser aplicadas medidas destinadas a reduzir a destruição de exergia do processo, isto é, promover que os fluxos mássicos de saída se encontrem tão próximos quanto possível do estado neutro (condições p-T do ambiente). Neste sentido, destaca-se o aproveitamento do calor sensível dos gases de exaustão, nomeadamente através da implementação de um processo de co-geração, o melhoramento da eficiência do gerador de vapor e da turbina a vapor (ou do grupo de turbinas). Outra possibilidade é a diminuição do excesso de ar na câmara de combustão, principalmente com o objectivo de reduzir o transporte de calor para o ambiente associado à energia sensível de espécies gasosas espectadoras do processo (i.e. azoto). Por último, podem ser consideradas medidas destinadas a melhorar o rendimento do ciclo de *Rankine*, das quais se destacam: (i) o aumento das condições p-T a que se inicia a expansão adiabática do vapor nas turbinas; (ii) o reaquecimento do vapor na câmara de combustão na transição de turbinas de alta pressão para turbinas de menor pressão; e (iii) a diminuição das condições p-T no condensador, onde ocorre o arrefecimento e condensação do vapor.

Contudo, é conveniente salientar que algumas das medidas destinadas a melhorar a eficiência duma central a vapor podem ter efeitos negativos noutros campos, como por exemplo: (i) a diminuição do excesso de ar tem implicações ao nível da conversão do combustível e da emissão de poluentes (COV, CO, alcatrões, etc.); (ii) a ocorrência de óxidos de enxofre nos gases de exaustão pode dar origem a vapores de ácido sulfúrico, o qual aumenta a temperatura de orvalho da mistura gasosa e, portanto, a temperatura mínima admissível para o efluente gasoso; (iii) o aumento das condições p-T do vapor provoca maior desgaste nos tubos do gerador de vapor.

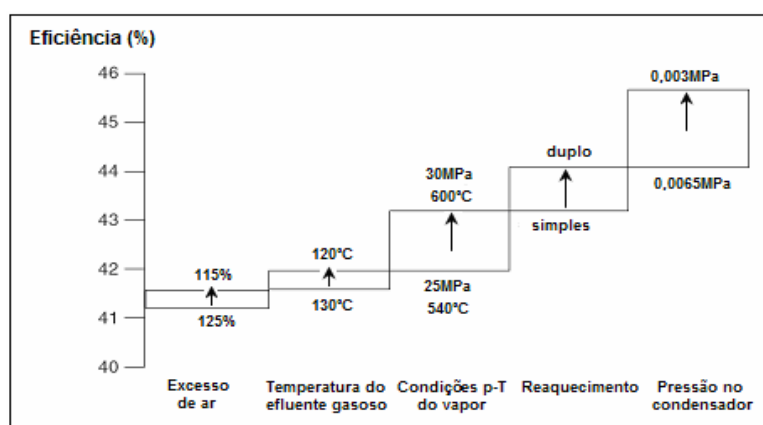


Figura 1.21 – Medidas com potencial para melhorar a eficiência de centrais termoelétricas a vapor. (Fonte: adaptado de Beér, 2007).

O tipo de reactor de combustão é a principal variante das centrais termoelétricas baseadas no ciclo de *Rankine*, os quais são geralmente classificados em quatro tipos principais: (i) reactores de leito fluidizado; (ii) reactores de combustível pulverizado, (iii) reactores de leito fixo (ou de grelha) e (iv) reactores de ciclone. Os dois primeiros tipos têm sido os mais usados em centrais térmicas (Rukes & Taud, 2004; Beér, 2007), sendo que os reactores de combustível pulverizado têm alcançado potências de até 1000 MW enquanto os leitos fluidizados recebem geralmente aplicações de até 350 MW. De seguida apresenta-se uma descrição sumária destas tecnologias principais.

1.6.1.1 Reactores atmosféricos de combustível pulverizado

Esta tecnologia tem sido aplicada no sector energético à conversão de carvão em energia eléctrica desde o início de século XIX, atingindo-se em 2004 uma potência instalada no Mundo de cerca de 900 GW (Yeh and Rubin, 2007), a grande parte localizada nos EUA, China, Alemanha e Reino Unido.

Neste tipo de reactores o combustível sólido (carvão ou biomassa) é injectado através de queimadores na câmara de combustão (Figura 1.20), sendo transportado pneumáticamente ($> 30 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) pela acção do ar de oxidação, na forma de partículas com dimensões compreendidas entre 5 a 400 μm (Field et al., 1967; Williams et al., 2007). Este estado de divisão das partículas combustíveis apresenta vantagem sob o ponto de vista da eficiência de conversão, pois favorece os fenómenos de transferência de massa e energia, quer na camada limite quer no seu interior, e disponibiliza maior área superficial específica para efeitos da combustão do carbonizado. O efeito global é o aumento da velocidade de reacção química de combustão e do grau de conversão alcançado para o combustível ($> 98 \%$), sendo possível alcançar potências específicas da ordem de $0,5\text{-}1 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-3}$ e uma extracção de calor na ordem de $0,1\text{-}1 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}$ (Field et al., 1967; Williams et al., 2001), com condições de temperatura razoavelmente uniformes na câmara de combustão ($> 1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Esta é a grande vantagem dos reactores de combustível pulverizado face aos reactores de leito fixo (ou de grelha), tornando-os adequados para operações em contínuo; uma das desvantagens relaciona-se com o grau de trituração exigido para o combustível.

1.6.1.2 Reactores de leito fluidizado

Os reactores de leito fluidizado apresentam os sólidos reactivos e os sólidos inertes (que constituem o leito) suspensos num escoamento ascendente de gás de oxidação (i.e. gás de fluidização), podendo apresentar padrões diversos de movimentação dos sólidos consoante a velocidade superficial do gás de fluidização. Os regimes de fluidização mais comuns são o borbulhante e a fluidização rápida, dando origem às variantes de leitos fluidizados borbulhantes e circulantes (Figura 2.2) (Kunii and Levenspiel, 1991), os quais apresentam velocidades superficiais típicas de $< 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ e $4\text{-}10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente (Yang, 2003; Beér, 2007). Segundo Johnsson (2007), os maiores fabricantes de leitos fluidizados (excluído os Chineses e Indianos) já colocaram em funcionamento mais de 700 unidades em todo o Mundo, tendo a maior fracção potências superiores a 180 MW. Beér (2007) estima que a maior parte dos reactores de leito fluidizado industriais sejam do tipo circulante, embora Boyle et al. (2004) adiante que os leitos borbulhantes são os mais comuns, geralmente com potências inferiores a 100 MW.

Uma das vantagens dos reactores de leito fluidizado relativamente às tecnologias convencionais (combustível pulverizado e leitos fixos) prende-se com a possibilidade de controlar melhor as emissões de alguns poluentes na própria fonte. De facto, a operação do leito nomeadamente com calcário (CaCO_3) permite a captura de SO_2 por reacção

química com as formas calcinadas desse sólido, o que torna estes equipamentos especialmente adequados ao aproveitamento de carvões com elevado teor de enxofre. Por outro lado, a presença de quantidades apreciáveis de carbonizados no leito (um agente redutor) favorece a reacção heterogénea do NO e N₂O com o carbono, ao mesmo tempo que pode servir de catalizador de outras reacções (p.e. NH₃+O₂). Também às partículas inertes do enchimento é reconhecido o papel de catalizador de algumas reacções com interesse para o controlo das emissões de CO, NO e N₂O.

A temperatura típica de operação dos leitos fluidizados, da ordem de 800-950 °C, reduz também a formação de NO-térmico, ao mesmo tempo que se encontra numa gama adequada para a reacção de sulfatação com CaO. Em particular no caso da combustão de biomassa, com uma concentração elevada de metais alcalinos, as temperaturas mais baixas reduzem também os problemas associados à fusão das cinzas nas superfícies expostas ao ambiente reactivo, e à desfluidização do leito (Skrifvars et al., 1997; Ohman & Nordin, 2000). Para além disso, a estabilidade e uniformidade de temperatura no leito (i.e. condições isotérmicas), juntamente com boas condições de turbulência e de contacto leito-superfícies, possibilitam boa capacidade extracção de calor de até 3 MW·m⁻². Como desvantagens das temperaturas mais baixas de operação destacam-se níveis superiores de emissão de N₂O, dado a decomposição térmica deste gás não ser apreciável a baixas temperaturas, e a maior perda de carga do gás de oxidação no reactor, exigindo potências de ventilação apreciáveis (por esta razão, a altura dos leitos fluidizados industriais não ultrapassa 1-1,5 m de altura).

Tal como nas tecnologias convencionais, também nos leitos fluidizados a adição de ar pode ser estagiada (ar primário na base do leito e ar secundário acima do leito), sendo particularmente útil no controlo das emissões de NO_x e na combustão de combustíveis com elevado teor de voláteis. O combustível sólido também pode ser injectado no próprio leito ou à sua superfície.

1.6.2 *Sistemas de ciclo combinado (Rankine e Brayton)*

Actualmente ocorrem na literatura diversos trabalhos dedicados ao desenvolvimento e análise de novos conceitos para o aproveitamento de combustíveis sólidos, impelidos sobretudo pela necessidade de reduzir os impactos ambientais associados à conversão energética do carvão (nomeadamente em termos das emissões de CO₂), aumentar a eficiência de produção de electricidade e iniciar a produção de combustíveis sintéticos (p.e. Dry, 2001; Corti & Lombardi, 2004; Prins et al., 2004; Rukes & Taud, 2004; Levenspiel, 2005; Collot, 2006; Shoko et al., 2006; van Dyk et al., 2006; Beér, 2007).

Neste âmbito, os sistemas de ciclo combinado têm merecido bastante interesse, tendo sido já propostos alguns modelos de integração dos ciclos *Rankine* e *Brayton*, assentes em tecnologias de gasificação de combustíveis sólidos. De facto, a gasificação afigura-se um processo central para os sistemas energéticos do futuro, dado que permite diversificar as aplicações dos combustíveis sólidos (carvão, biomassa e resíduos); trata-se dum processo a alta temperatura onde, para além da desvolatilização/pirólise do combustível, ocorre ainda o ataque do carbonizado sobranante com agentes gasosos específicos (p.e. H_2O), no sentido de produzir uma mistura gasosa enriquecida em H_2 e CO (após tratamento), conhecido por gás de síntese. Com efeito, as aplicações deste gás combustível são muito variadas e, no âmbito dos sistemas de ciclo combinado, pode servir o funcionamento duma turbina a gás (ciclo de *Brayton*). No geral, existem duas abordagens principais para os sistemas de ciclo combinado, consoante o processo de gasificação do combustível seja parcial ou completo.

Na primeira situação, a operação do gasificador é controlada no sentido de produzir simultaneamente gás de síntese e sólidos carbonizados, os quais são conduzidos para combustão numa turbina a gás e numa caldeira, respectivamente (Beér, 2007). Para o reactor de combustão serve um leito fluidizado pressurizado, dado que apresenta maior flexibilidade quanto ao combustível e permite uma redução efectiva da emissão de SO_2 (especialmente no caso do processamento de carvão), tendo como objectivo (i) produzir o vapor destinado à execução dum ciclo de *Rankine* e (ii) oferecer o oxigénio necessário à combustão do gás de síntese na turbina (i.e. o oxigénio do efluente gasoso tratado). Para além disso, o calor sensível dos gases de exaustão da turbina podem ainda ser usados na produção de mais vapor. Thunman et al. (2007) propuseram também um conceito semelhante, mas aplicado à conversão de biomassa (i.e. combustíveis com elevado teor de voláteis). Neste caso, o combustível sofre uma gasificação parcial (i.e. desvolatilização, pirólise e gasificação indirecta) num leito fluidizado atmosférico, cuja extensão pode ser controlada através do caudal de biomassa admitido, produzindo também “gás de síntese” e sólidos carbonizados. Em série com o gasificador encontra-se um leito fluidizado circulante onde ocorre a combustão dos carbonizados, com o objectivo de produzir vapor (eventualmente destinado a uma máquina térmica) e ao mesmo tempo o calor necessário ao processo de gasificação (através da corrente de recirculação dos sólidos do leito capturados no ciclone). Trata-se dum conceito idêntico ao que deu origem à central térmica de 8 MW_{th} instalada em Güssing (www.renet.at), em que os processos de gasificação e combustão ocorrem em reactores de leito fluidizado separados, sendo o último responsável pela geração do calor necessário à gasificação indirecta da biomassa.

Efectivamente, a ideia fundamental deste tipo de abordagem parece ser evitar a presença de N_2 na mistura gasosa que dá origem ao gás de síntese, já que a separação física dos processos de gasificação e combustão não evita a presença de CO_2 nessa mistura. De facto, o CO_2 é formado, entre outros, pela reacção heterogénea da água com o carbono do combustível e pela reacção homogénea do CO com H_2O (conhecida por *water-gas shift reaction*).

Na segunda abordagem enquadram-se as novas centrais termoeléctricas de ciclo combinado conhecidas por IGCC (*Integrated Gasification Combined Cycle*), em que o funcionamento da turbina a gás (i.e. o único local onde efectivamente ocorre combustão) é suportado pela gasificação directa do combustível sólido à cabeça da central, no sentido do converter em gás de síntese. No contexto actual de incentivo ao controlo das emissões de GEE, estes sistemas têm sido sobretudo propostos para o aproveitamento de carvão (i.e. o combustível fóssil com maior produção de CO_2 por unidade de energia), dado os ganhos de eficiência resultantes do ciclo combinado equilibrarem a integração de tecnologias destinadas à captura de CO_2 . Segundo a Agência Internacional de Energia é possível alcançar eficiências da ordem de 38-40 % em centrais IGCC equipadas para a captura de CO_2 (OCDE/IEA, 2004), tratando-se da eficiência típica das centrais actuais de ciclo simples (i.e. *Rankine*). De facto, o desenvolvimento de tecnologias de captura e sequestro de CO_2 é claramente uma área com forte I&D na actualidade, tendo sido já proposto um conjunto de tecnologias para o efeito, envolvendo p.e. absorção, adsorção, criogenia, carbonatação e membranas¹. Actualmente encontram-se em operação pelo menos três centrais IGCC à escala industrial, a carvão e sem captura de CO_2 , assentes nas tecnologias de gasificação da Chevron Texaco, da Shell e da E-GasTM, e outras encontram-se em fase de projecto (Collot, 2006).

A Figura 1.22 apresenta o diagrama simplificado duma central IGCC aplicada à conversão energética de biomassa, onde é possível observar o gasificador, o sistema de captura de CO_2 e a articulação dos ciclos de *Rankine* e *Brayton*.

De uma forma geral, nestes sistemas a gasificação do combustível sólido é realizada com vapor e quantidades controladas de ar ou oxigénio (i.e. gasificação directa), no sentido de gerar *in situ* a energia necessária à gasificação; o processo é desenhado para alcançar a gasificação completa do sólido, envolvendo geralmente a recirculação do material retido no ciclone (cinzas e sólidos parcialmente gasificados) através do gasificador. Uma vez que o gás combustível gerado é bastante contaminado com

¹ Existem ainda outras tecnologias desenvolvidas para a captura de CO_2 em sistemas de combustão, nomeadamente os sistemas envolvendo *chemical looping*.

partículas e apresenta uma composição gasosa bastante complexa, incluído CH_4 , H_2 , CO , CO_2 , e H_2O , H_2S , etc., é necessária uma linha de tratamento de gás bastante especializada, no sentido de proteger a turbina a gás, remover poluentes e melhorar o desempenho do sistema de captura de CO_2 . Neste sentido, para além dos órgãos de tratamento do efluente gasoso (ciclone, torres de absorção de H_2S , etc.), é necessário ainda um reactor destinado a enriquecer o gás em H_2 e CO_2 (*water-gas shift reaction*), cuja localização deve preceder a turbina a gás. Estas condições favorecem a captura de CO_2 numa torre de absorção, dado a mistura gasosa apresentar uma concentração apreciável do gás; para além disso, um sistema de captura do tipo pré-combustão evita a diluição do CO_2 pelo ar de oxidação (i.e. pelo azoto do ar) admitido à turbina. Assim, o ciclo de *Brayton* (aberto) realiza-se na presença dum gás bastante enriquecido em H_2 , fazendo com que o processo de combustão decorra virtualmente sem produção de CO_2 . Mais uma vez, o efluente gasoso da turbina a gás, a alta temperatura ($> 500\text{ }^\circ\text{C}$), é conduzido para um gerador de vapor destinado a produzir vapor em condições p-T adequadas ao ciclo de *Rankine*.

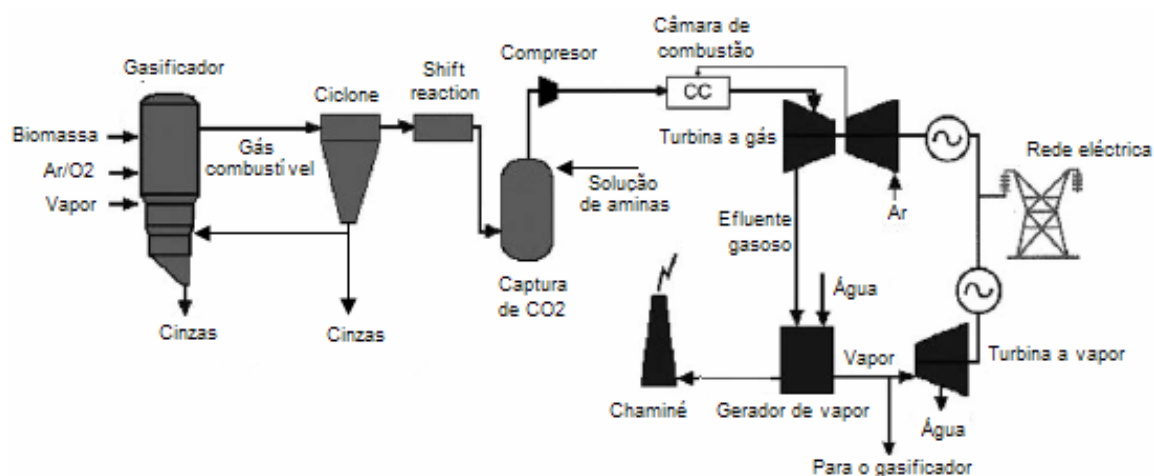


Figura 1.22 – Esquema simplificado duma central termoelétrica de ciclo combinado (*Rankine* e *Brayton*), com gasificador de biomassa integrado e sistema de absorção de CO_2 (Fonte: adaptado de Corti & Lombardi, 2004).

1.6.3 Produção de combustíveis sintéticos e produtos químicos

Ainda no âmbito da conversão energética de combustíveis sólidos, interessa fazer uma breve referência à possibilidade destes serem convertidos em combustíveis líquidos (ou produtos químicos), destinados nomeadamente aos transportes. Para o efeito podem ser aplicados processos de liquefacção directa, tais como a pirólise e a liquefacção com

solventes específicos; ou liquefacção indirecta, sendo o combustível primeiro convertido em gás de síntese, através do processo de gasificação, e depois aplicado um processo de síntese do combustível desejado (p.e. síntese de Fischer-Tropsch, síntese de metanol, etc.). De entre estes processos, a gasificação de combustíveis seguida de síntese é de longe o processo mais utilizado para a produção de combustíveis sintéticos e químicos diversos (Figura 1.23). Estima-se que existam actualmente cerca de 420 unidades de gasificação instaladas (ou em projecto) em todo o Mundo, com uma capacidade total de produção de gás de síntese da ordem de $4,29 \times 10^8 \text{ Nm}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$, sendo que em mais de 70 % o gás é convertido em combustíveis líquidos e químicos (Shoko et al., 2006). A maior concentração encontra-se em África do Sul, onde a Sasol mantém em operação cerca de 100 gasificadores de Lurgi (leitos fixos), seguindo-se a China e EUA com cerca de 20 gasificadores em conjunto (Shoko et al., 2006).

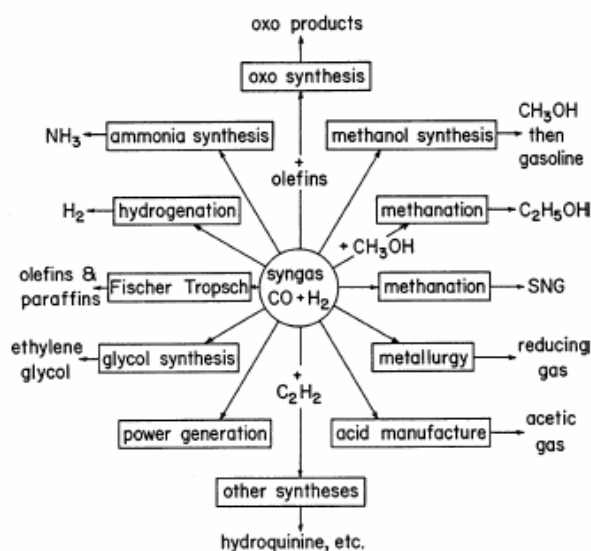


Figura 1.23 – Principais aplicações do gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) (Fonte: Levenspiel, 2005).

1.7 Apresentação e objectivos do trabalho

Este trabalho centrou-se no estudo das reacções químicas que envolvem um gás reagente e um material sólido susceptível de ser gasificado, por oferecer uma superfície com a qual o gás pode interagir (adsorção e reacção química heterogénea). Com efeito, o estudo das reacções químicas heterogéneas emerge da necessidade de se compreender melhor as interacções gás-sólido que ocorrem num conjunto diversificado de situações da realidade, nomeadamente nos processos termoquímicos (p.e. gasificação e combustão),

no tratamento de resíduos sólidos (p.e. incineração), na química do aerossol atmosférico, etc., as quais se realizam inevitavelmente na presença de fenómenos de transferência. A aplicação das reacções heterogéneas na indústria faz uso de reactores químicos de contacto gás-sólido, relativamente difíceis de modelizar por envolverem condições de escoamento complexas (ocorrência de curto-circuitos, zonas mortas e de recirculação, etc.) e fenómenos de transferência entre fases. Em particular, os reactores de leito fluidizado, amplamente utilizados nas indústrias e no sector energético, apresentam os sólidos reactivos suspensos num escoamento ascendente de gás reagente, que melhora as condições de transferência de massa e energia e proporciona boas condições de mistura (i.e. turbulência).

Em particular, neste trabalho realizou-se um estudo da redução heterogénea do óxido nítrico (NO) com carbonizados, a partir dum conjunto de dados experimentais relativos à caracterização da reacção química num reactor laboratorial de leito fluidizado, ensaiado por Matos (1995). As pesquisas realizadas tiveram uma componente forte de desenvolvimento e implementação de modelos matemáticos específicos, os quais fazem parte dum modelo cinético global de gasificação de carbonizados na emulsão dum leito fluidizado, destinado a aclarar aspectos específicos do ambiente reactivo a partir dum conjunto limitado de observações macroscópicas relativas às condições de operação do reactor. Neste âmbito, houve a intenção de prestar um contributo para o desenvolvimento e ampliação dum pacote de programas preparado por Matos (1995).

Para além da avaliação do comportamento da constante de velocidade da reacção com a temperatura e o tipo de carbonizado, este trabalho visou ainda analisar o efeito da granulometria, da estrutura interna das partículas e da velocidade de reacção química nas condições do ataque do NO nas partículas de carbonizados. Pretendeu-se também realizar uma análise crítica da aplicabilidade de modelos de reacções heterogéneas, nomeadamente confrontando resultados teóricos com observações experimentais. Fica subjacente a este conjunto de objectivos, a intenção de contribuir para o desenvolvimento das aplicações heterogéneas associadas à conversão de combustíveis sólidos.

Capítulo 2 - Modelação da gasificação de carbonizados em leito fluidizado

2.1 Introdução

Nas reacções químicas heterogéneas a transformação de reagentes em produtos decorre na presença de pelo menos duas fases (i.e. um sistema bifásico), entre as quais podem ocorrer interacções ao nível da transferência de massa e energia. Em particular, a reacção química entre um gás e um sólido, como é o caso da reacção do NO com o carbono sólido (R. 2.7 ou R. 2.8), com bastante interesse ambiental, constitui uma reacção química heterogénea.

A modelização de reacções heterogéneas apresenta algumas dificuldades face à modelização de reacções homogéneas (i.e. sistemas monofásicos), em resultado (i) da forma da equação que descreve a velocidade de reacção química e (ii) do modo de contacto entre fases estabelecido no reactor químico heterogéneo.

De facto, a distribuição de reagentes e produtos entre fases introduz a necessidade de se adicionar à equação cinética da reacção particular, que estabelece uma relação entre a velocidade de reacção e variáveis controladoras do processo (nomeadamente, a temperatura), um conjunto de termos relativos à transferência de massa entre fases (e até, dentro de cada fase). No caso presente, o objectivo é estabelecer um modelo cinético que permita aceder à velocidade intrínseca de reacção química no sólido reagente a partir da observação experimental da velocidade global de reacção num reactor de leito fluidizado borbulhante. Esta necessidade resulta do facto de não ser possível medir experimentalmente a composição química (em termos da concentração de reagentes) nos próprios locais de reacção química (i.e. à superfície interna e externa do sólido), pelo que a equação cinética tem de ser referida à concentração de reagentes na envolvente gasosa do sólido, dada pelo modelo de reactor químico heterogéneo considerado, e considerando os diferentes mecanismos de transferência de massa até aos locais onde a reacção química efectivamente se processa. Todavia, o número e a

forma dos termos empregues na equação de balanço de massa, dependem das condições actuais de reacção química e, no geral, também do tipo de reactor químico.

O número e modo de contacto entre fases que se observam num dado reactor heterogéneo condicionam também o respectivo modelo cinético, na medida em que afectam composição química local em cada fase, a partir da qual se estabelece a equação cinética da reacção em estudo.

A Figura 2.1 ilustra o perfil de concentração em fase gasosa dum reagente de gasificação, desde a envolvente gasosa até à superfície externa duma partícula de carbonizado, e também através do seu interior nos espaços gasosos correspondentes à porosidade acessível. Salienta-se que a velocidade de reacção química depende da concentração das substâncias reagentes (Lei da acção da massa), pelo que é necessário dispor-se de ferramentas para modelizar a sua concentração ao nível da própria partícula de carbonizado. Com efeito, a concentração de reagentes gasosos nos poros da partícula pode ser bastante inferior à respectiva concentração na superfície exterior; por sua vez, a concentração à superfície exterior pode ser apenas uma fracção da concentração da envolvente; e, por último, a concentração dos reagentes pode variar ao longo do reactor.

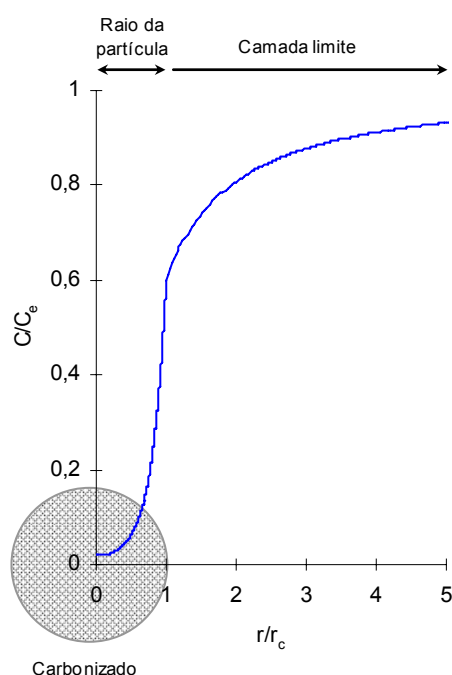


Figura 2.1 – Perfil de concentração dum reagente gasoso de gasificação na camada limite e no interior duma partícula de carbonizado.

2.2 Estrutura do modelo cinético de reacções heterogéneas

Atendendo às especificidades da modelização de reacções heterogéneas, em particular no que respeita à reacção dum gás com uma partícula sólida susceptível de ser gasificada, num reactor de leito fluidizado, considerou-se conveniente organizar os fenómenos de transferência de massa e a reacção química heterogénea em várias escalas, no sentido de individualizar o correspondente estudo e modelização em escalas ajustadas à respectiva dimensão. Note-se que, por exemplo, os fenómenos que ocorrem ao nível das partículas de carbonizados podem ser estudados com um grau de pormenor que não interessa salientar ao nível da modelização da hidrodinâmica do leito fluidizado. Contudo, a interacção entre fenómenos de diferentes escalas é muito intensa e torna-se difícil estudar os fenómenos numa dada escala sem recorrer aos de outra.

Assim, neste trabalho optou-se por apresentar o modelo teórico de gasificação de partículas de carbonizados em leito fluidizado borbulhante, em três secções principais a que correspondem quatro escalas de modelização (Figura 2.3), à semelhança dos trabalhos de Matos (1988, 1995):

- Escala I: é delimitada pela superfície externa das partículas de carbonizados. Compreende os fenómenos de difusão de reagentes e produtos gasosos nos poros das partículas e a reacção química heterogénea nas superfícies interna e externa das mesmas. O trabalho de modelização a esta escala é apresentado na secção 2.6;
- Escala II: é delimitada interiormente pela superfície externa das partículas de carbonizados e exteriormente pela respectiva camada limite gasosa. O trabalho de modelização a esta escala é apresentado na secção 2.5 e compreende a transferência de massa na camada limite de partículas de carbonizados;
- Escala III: é delimitada pela secção do escoamento a uma dada altura do leito. Compreende o modelo de escoamento do leito fluidizado, quer nas bolhas quer na emulsão, e a transferência de massa entre estas duas regiões. O trabalho de modelização a esta escala tem por objectivo determinar a composição química local (ou *bulk*), na emulsão e nas bolhas, a essa cota, sendo apresentado na secção 2.4.
- Escala IV: inclui todo o volume ocupado pelo leito fluidizado em si. Apenas a esta escala é possível realizar medições experimentais (observação directa de fenómenos, como p.e. a conversão química), quer na base do leito quer à sua superfície. O trabalho de modelização a esta escala é apresentado na secção 2.4 e 2.7.

2.3 *Reacção química em estudo*

Neste trabalho, o estudo da gasificação de carbonizados em leito fluidizado realizou-se por intermédio da análise de reacções heterogéneas em que intervêm o óxido nítrico (NO) e o carbono sólido acessível à superfície de partículas reactivas. Mais precisamente tratam-se de reacções de redução heterogénea (i.e. destruição) de óxidos de azoto no próprio ambiente de reacção. Com efeito, a compreensão dos mecanismos de formação e destruição de óxidos de azoto nos processos de gasificação de combustíveis sólidos apresenta bastante interesse tendo em vista a operação optimizada de sistemas “limpos” de produção de energia, em particular do ponto de vista do controlo de emissões gasosas poluentes para a atmosfera. De facto, a emissão de óxidos de azoto para a atmosfera apresenta diversos efeitos ambientais negativos, quer à escala regional (p.e. as chuvas ácidas e a formação fotoquímica de ozono na troposfera) quer à escala global (p.e. o efeito de estufa), pelo que os resultados deste trabalho também têm importância no âmbito da redução de emissões poluentes provenientes de sistemas energéticos.

Os aspectos mecanísticos da formação e destruição de óxidos de azoto em processos de combustão são bastante complexos, por envolverem uma matriz sólida e um conjunto vasto de espécies gasosas cuja abundância é mal conhecida, como é o caso de espécies de radicais intervenientes, e que intervêm num elevado número de reacções homogéneas e heterogéneas. Neste âmbito pode apresentar interesse as espécies previstas a partir de modelos de equilíbrio químico heterogéneo (Matos, 1995), sendo que na prática faz-se uso dum conjunto reduzido de espécies, nomeadamente aquelas que podem ser alvo de medida por sistemas de instrumentação. Neste trabalho faz-se apenas uma breve apresentação das reacções estudadas, isto é, as reacções envolvidas no modelo de reacção química heterogénea em leito fluidizado borbulhante apresentado durante este capítulo, podendo ser consultados trabalhos de revisão mais completos em Matos (1995), Aarna & Suuberg (1997), de Soete (1999) e Tarelho (2001).

2.3.1 *Redução heterogénea do NO com carbonizados*

Admite-se que a redução heterogénea do NO com o carbono sólido que constitui os locais activos à superfície interna e externa das partículas de carbonizados, simbolizados por (-C), é iniciada pela quimioadsorção do NO na superfície (R. 2.1), dando origem a complexos de superfície de azoto (-CN) e de oxigénio (-CO) (Furusawa, 1983; Chan et al., 1983; Johnsson, 1994; de Soete, 1999).

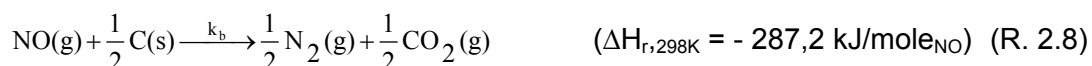
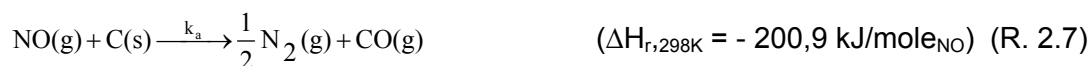


Enquanto os complexos (-CN) se encontram fracamente ligados à superfície sólida, podendo migrar e reagir com outro complexo (-CN) adjacente (R. 2.2), ou serem atacados pelo NO (R. 2.3) ou até pelo HCN ou HNCO (Chambrión et al., 1997; De Soete, 1999; Kilpinen et al., 2002), os complexos (-CO) encontram-se fortemente ligados à superfície e tendem a limitar a acessibilidade do NO aos locais activos. É neste sentido que alguns autores têm defendido que a reacção NO/carbonizado é favorecida na presença de espécies redutoras (nomeadamente CO), as quais são susceptíveis de reagir com os complexos (-CO), permitindo ao NO aceder aos locais activos (através da R. 2.1) (Furusawa, 1983; Aarna & Suuberg, 1997; Jones et al., 1999). De facto, os complexos (-CO) podem ser removidos por três vias principais (Furusawa, 1983): (i) os complexos (-CO) perdem a estabilidade a elevada temperatura e libertam-se (R. 2.4); (ii) reagem com o CO (R. 2.5); ou (iii) reagem inclusivamente com o NO (R. 2.6).



Apesar do interesse desta descrição detalhada do mecanismo da redução heterogénea do NO, a implementação de modelos matemáticos destinados a prever a distribuição de produtos de reacções químicas ou a determinar os parâmetros cinéticos que regem o desaparecimento de reagentes, envolvendo o conhecimento das condições operatórias do reactor químico, é facilitada na presença de mecanismos de reacção menos detalhados e portanto mais utilitários. Assim, o conjunto de reacções apresentado atrás, envolvendo diversas espécies intermediárias (nomeadamente radicais), pode ser traduzido por um conjunto mais reduzido de reacções globais que expressam uma relação directa (embora menos detalhada) entre os reagentes e produtos.

Neste trabalho optou-se por traduzir a redução heterogénea do NO e carbonizados por dois mecanismos globais, apresentados nas reacções R. (2.7) e (2.8), à semelhança de outros trabalhos existentes na literatura (Matos et al., 1990; Matos, 1995; Gómez et al. 1996; Chen et al., 2001; Tarelho, 2001).



Nestas condições, a constante cinética intrínseca de reacção heterogénea (k_1), que fará parte do modelo de reacções heterogéneas em leito fluidizado (ver Eq. 2.77), deve atender ao facto da redução do NO à superfície de partículas de carbonizados, localizadas na fase de emulsão, poder ocorrer por via das R. (2.7) e (2.8) em conjunto, pelo que k_1 é em rigor igual a $k_a + k_b$. Em relação à descrição matemática da velocidade da reacção na gama de temperaturas seleccionada neste trabalho (575-930 °C), a maioria dos trabalhos experimentais sobre este assunto aponta para que a ordem da reacção seja unitária em relação ao NO, tal como é possível constatar na revisão bibliográfica realizada por Aarna & Suuberg (1997). Para além disso, a ordem de reacção unitária também é conveniente por razões de cálculo e de elegância do modelo cinético.

O padrão de comportamento da constante intrínseca de velocidade (k_1) com a temperatura absoluta do ambiente reactivo pode ser estudado através da equação de Arrhenius (Eq. 2.1), mais propriamente recorrendo à forma sua logarítmica (Eq. 2.2), que representa uma relação linear entre $\ln(k_1)$ e $1/T$, com declive ($-E_a/R$).

$$k_1 = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T_r}\right) \quad \text{Eq. (2.1)}$$

$$\ln(k_1) = -\frac{E_a}{R \cdot T_r} + \ln(k_0) \quad \text{Eq. (2.2)}$$

Naturalmente que é possível estabelecer modelos de reacção química contendo mais mecanismos, envolvendo mais espécies químicas e mais reacções heterogéneas e homogéneas (nomeadamente reacções catalizadas pelo carbonizado), recorrendo certamente a modelos cinéticos mais complexos mas de resolução mais difícil. Em particular, salienta-se a interveniência das espécies CO, N₂O e NH₃ na química dos óxidos de azoto, sendo geralmente incorporadas nos modelos matemáticos que

pretendem descrever o processo de combustão (Jensen, 1996; Tarelho, 2001). Contudo, no ambiente de reacção química preparado por Matos (1995), com um número reduzido de componentes reagentes, e considerando os objectivos deste trabalho, admite-se como razoável utilizar um modelo de reacção química mais simples, envolvendo apenas as reacções R. (2.7) e (2.8). De facto, também Matos (1995) constatou que, no âmbito de idênticas intenções de estudo este modelo simplificado era razoável.

2.4 Modelo de leito fluidizado borbulhante

2.4.1 Aspectos gerais da hidrodinâmica dum leito fluidizado

Um reactor de leito fluidizado é um reactor heterogéneo em que coexistem duas ou mais fases em simultâneo, tais como um gás e um sólido. O reactor pode ser visto como duas regiões principais (Figura 2.3); uma com elevada concentração de sólidos em suspensão num fluído gasoso ascendente, constituindo o leito fluidizado propriamente dito; e outra com uma pequena concentração de sólidos, localizada em série com a região do leito fluidizado e da qual recebe o gás de fluidização, conhecida comumente por *freeboard*. Neste sentido, a modelização dum reactor de leito fluidizado pode referir-se à modelização das duas regiões em série (caso se pretenda, p.e., modelizar a emissão dum reactor de leito fluidizado industrial) ou, em casos especiais, pode referir-se apenas à modelização do leito fluidizado em si, tal como no caso presente.

Efectivamente, não colocando de parte a averiguação das condições de transporte de sólidos reactivos (i.e. carbonizados) para o *freeboard*, considerou-se que a reacção do NO com o carbonizado ocorria somente na região do leito fluidizado.

O comportamento hidrodinâmico do leito fluidizado está dependente do regime de fluidização praticado, o qual é fundamentalmente ditado pelo equilíbrio de forças estabelecido para as partículas do leito suspensas no gás de fluidização. Assim, através do controlo do caudal de gás admitido ao leito, ou seja, da velocidade superficial do gás de fluidização (ou em última análise, da força de arrasto aplicada às partículas sólidas) é possível estabelecer diferentes regimes de fluidização (Figura 2.2). Em particular, na condição de mínima fluidização observa-se o “levantar” das partículas do leito face à condição de leito fixo, induzida por uma pressão de gás na base do leito superior à pressão gerada pelo peso do próprio leito (ou seja, a perda de carga através do leito ultrapassa o peso do leito dividido pela secção do reactor). Nesta condição o leito

mantém um aspecto homogéneo², contudo, regista uma fracção volúmica de gás (que ocupa os espaços intra-particulares) bastante superior à observada no leito fixo, denominada de fracção de vazios do leito às condições de mínima fluidização (ϵ_{mf}). Para velocidades superiores do gás de fluidização, o leito perde a aparência homogénea, observando-se a passagem de massas individualizadas de gás através do leito, conhecidas por bolhas, características dos leitos fluidizados borbulhantes. No extremo, a velocidade de fluidização ultrapassa a velocidade terminal das partículas do leito, atingindo-se uma condição de escoamento gasoso adequado ao transporte pneumático.

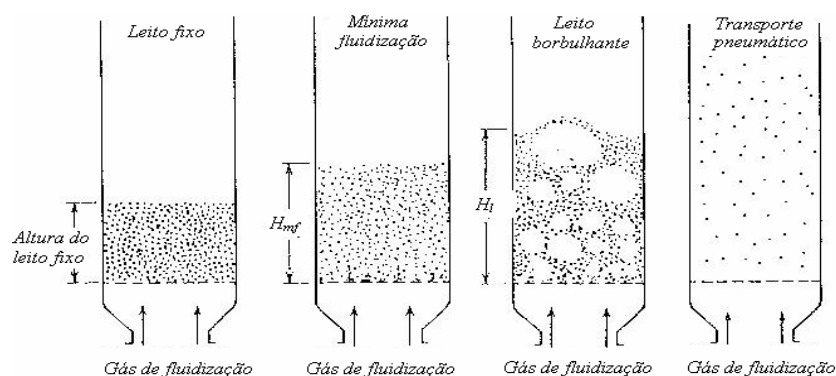


Figura 2.2 – Comportamento hidrodinâmico dum leito de partículas suspensas numa corrente gasosa ascendente. (Fonte: adaptado de Kunni & Levenspiel, 1991).

A Figura 2.3 apresenta em pormenor um leito fluidizado em regime borbulhante, onde é possível observar a movimentação dos sólidos suspensos, entre os quais circulam bolhas ascendentes de gás de fluidização. Com efeito, é comum subdividir um leito fluidizado borbulhante (e não o reactor de leito fluidizado) numa região dotada de grande abundância de sólidos (quer sólidos do leito quer sólidos reactivos) – a emulsão ou “fase” densa; e noutra região praticamente desprovida de sólidos, que atravessa o leito na forma de heterogeneidades – a “fase” de bolha^{3,4}. Estas regiões parecem

² Apesar das partículas do leito apresentarem um movimento continuado, podendo até constituir correntes de recirculação, conhecidas por *backmixing*.

³ De facto, o termo “fase” não é o mais adequado para designar as regiões correspondentes à emulsão e às bolhas, pois, neste contexto, nada tem a ver com o estado físico da matéria. Contudo, com o objectivo de manter a coerência com a generalidade dos trabalhos sobre leitos fluidizados, manter-se-á o uso do termo “fase” para designar estas regiões.

⁴ Kunii & Levenspiel (1969) consideram que, dependendo da velocidade de ascensão das bolhas, pode ocorrer uma terceira região no leito, chamada nuvem das bolhas. Trata-se duma região de recirculação de gás em torno das bolhas, observada principalmente em bolhas de ascensão rápida. Nos modelos de duas fases a região da nuvem é interpretada como pertencendo ou à fase de emulsão ou à fase de bolha.

apresentar comportamentos distintos em termos dos padrões de escoamento do gás (modelo de mistura), os quais são geralmente aproximados por modelos teóricos de reactores ideais (escoamento pistão ou escoamento de mistura perfeita), e estabelecem interacções ao nível da transferência de massa.

Embora existam evidências experimentais que apontam para a ocorrência de reacções heterogéneas nas bolhas (Kunni & Levenspiel, 1991), em resultado destas apresentarem uma pequena fracção de sólidos reactivos, a maioria dos trabalhos de modelização de cinéticas químicas em leito fluidizado considera que as bolhas são desprovidas de sólidos reactivos (Toomey & Johnstone, 1952, Davidson & Harrison, 1963; Grace, 1986; Matos, 1988, 1995) e, por conseguinte, a reacção com o material sólido dá-se apenas na emulsão. Trata-se duma aproximação razoável sobretudo nos casos em que se estudam reacções químicas heterogéneas menos rápidas.

Nestas circunstâncias, a emulsão dum leito fluidizado é constituída por partículas sólidas em suspensão, quer do leito quer reactivas, e pelo gás de fluidização que circula através dos espaços intersticiais do leito (em rigor, o gás intersticial é uma mistura gasosa constituída pelo gás reagente de fluidização, suportado por um gás de arraste, e pelos produtos gasosos das reacções químicas que ocorrem na emulsão) (Figura 2.3).

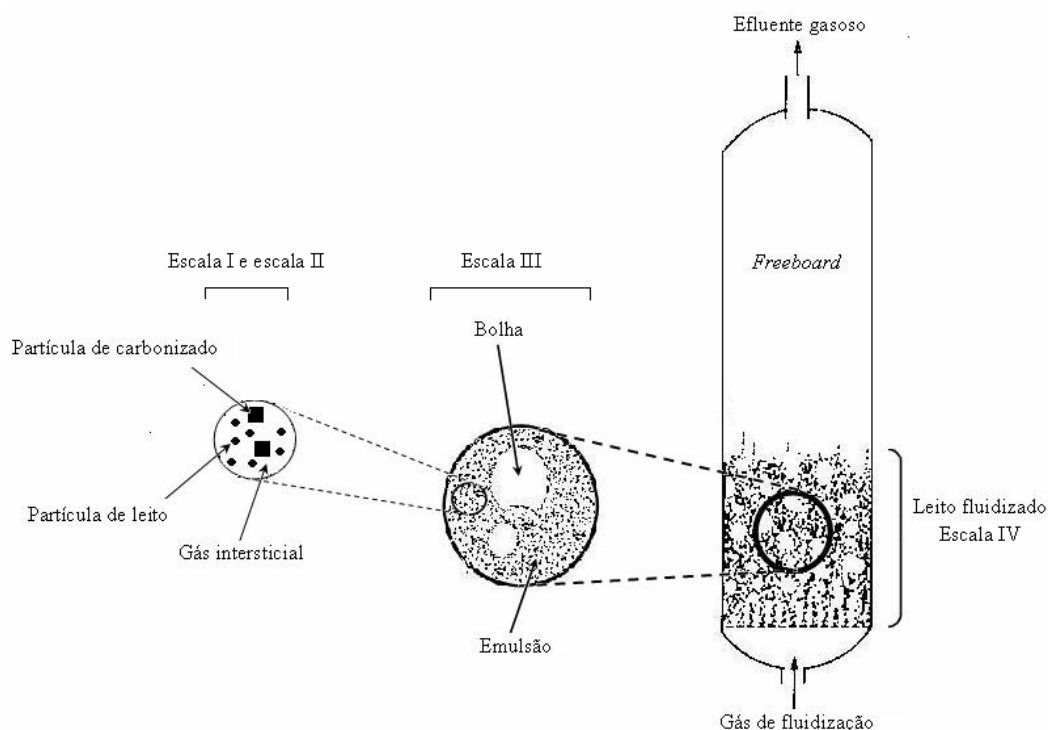


Figura 2.3 – Pormenor de um reactor de leito fluidizado a operar em regime borbulhante.

2.4.2 Modelos de leitos fluidizados

É possível encontrar na literatura vários modelos que para descrever o escoamento gasoso dum leito fluidizado em regime borbulhante, dotados de diferentes complexidades e assentes sobre considerações várias (Davidson & Harrison, 1963, Partridge & Rowe, 1966; Kunii & Levenspiel, 1969; Kato & Wen, 1969). Geralmente tratam-se de modelos multifase, que consideram que o escoamento gasoso do leito fluidizado se realiza em paralelo através de duas ou três regiões distintas (i.e., as fases de emulsão, bolha e nuvem), com comportamentos hidrodinâmicos diferentes. Cada uma dessas fases é representada por uma equação de balanço mássico, sendo geralmente atribuído à fase de emulsão o comportamento ideal de mistura perfeita e à fase de bolha o comportamento ideal do tipo pistão, com um termo em cada equação relativo à transferência de massa entre fases. De facto, tem sido realizada alguma investigação sobre a importância do modelo de mistura considerado em cada fase, sendo possível encontrar trabalhos que apontam para uma influência reduzida deste aspecto sobre as previsões dos modelos e outros que alertam para o efeito do modelo de mistura considerado (Lewis, 1959; Chavarie & Grace, 1975; Matos, 1988; Matos et al., 1990a)

A teoria de Toomey & Johnstone (1952) constitui o primeiro passo no sentido dos modelos multifase de leito fluidizado, sendo conhecida pela teoria das duas fases (fase de emulsão e fase de bolha), cujos principais considerandos são: (i) mistura perfeita para o gás e os sólidos na fase de emulsão; (ii) escoamento pistão para o gás na fase de bolha; (iii) as reacções heterogéneas ocorrem apenas na fase de emulsão; (iv) a emulsão permanece às condições de mínima fluidização (u_{mf} e ϵ_{mf}); (v) os sólidos da emulsão encontram-se estacionários, excepto durante a passagem das bolhas; e (vi) os efeitos térmicos são reduzidos. Davidson & Harrison (1963) desenvolveram o primeiro modelo multifase, assente na teoria de Toomey & Johnstone (1952), assumindo ainda que o diâmetro das bolhas permanece constante ao longo do leito e a transferência de massa entre as bolhas e a emulsão recebe uma contribuição difusiva e uma contribuição convectiva (estes autores desenvolveram também um modelo analítico integral que considera escoamento do tipo pistão tanto na emulsão como nas bolhas).

Entretanto, foram surgindo outros modelos multifase que resultaram essencialmente da análise da aplicabilidade da teoria das duas fases. Nomeadamente, Kunii & Levenspiel (1991) sugerem que a hidrodinâmica dum leito fluidizado afigura-se mais complexa do que o previsto pela teoria das duas fases, sobretudo na presença de alturas de leito razoáveis (> 30 cm), onde a emulsão parece não manter as condições de mínima fluidização e os sólidos desenvolvem movimentos pronunciados de recirculação no leito.

Também Chavarie & Grace (1975) defendem que o modelo de Davidson & Harrison (1963), baseado na teoria das duas fases, prevê coeficientes de transferência de massa relativamente elevados em resultado de considerar apenas as fases de emulsão e de bolha para o escoamento do gás.

O modelo de Partridge & Rowe (1966) introduz precisamente uma alteração ao nível da transferência de massa entre fases, pois considera apenas a existência de transporte difusivo. Este modelo introduz também o conceito da nuvem das bolhas, considerando que estas constituem juntamente com as próprias bolhas uma única fase, que estabelece transferência de massa com a emulsão. Nestas circunstâncias, as reacções químicas heterogéneas deixam de ser exclusivas da emulsão e passam a ocorrer também na fase de nuvem/bolha.

Kunii & Levenspiel (1969) desenvolveram um modelo, conhecido por modelo de três fases, que considera que a nuvem das bolhas constitui, efectivamente, uma fase própria. Assim, o coeficiente de transferência de massa entre as bolhas e a emulsão passa a receber uma contribuição quer da transferência de massa entre as bolhas e as respectivas nuvens quer da transferência de massa entre as nuvens e a emulsão. Este modelo considera que ocorrem reacções químicas heterogéneas quer na fase de emulsão quer na fase de nuvem. Em relação a outros aspectos, o modelo segue sensivelmente a os pressupostos da teoria das duas fases.

Outro modelo bastante referido na literatura é o de Kato & Wen (1969), chamado *Bubble Assemblage Model*, cujas particularidades residem essencialmente no facto do leito fluidizado ser modelizado através dum conjunto de compartimentos de altura igual ao diâmetro de bolha, constituídos pela fase de emulsão e pela fase de bolha, sendo que o diâmetro de bolha é uma função da altura do leito.

Também Grace (1986) apresentou um modelo analítico de leito fluidizado que considera a existência de partículas na fase de bolha, eventualmente reactivas, no seguimento do modelo de Kunii & Levenspiel (1969). Os pressupostos deste modelo rompem com a teoria das duas fases ao nível das condições de escoamento na fase de emulsão, pois considera que todo o gás de fluidização atravessa o leito na forma de bolhas.

Chavarie & Grace (1975) realizaram uma avaliação dos resultados de vários modelos de leito fluidizado, por comparação com resultados experimentais relativos à decomposição catalítica de ozono num leito fluidizado. As principais conclusões dos autores são: (i) o modelo de Davidson & Harrison (1963) com mistura perfeita na emulsão subestima significativamente os resultados experimentais de conversão química, sendo

possível alcançar maior concordância no caso de se considerar escoamento pistão; (ii) o modelo de Partridge & Rowe (1966) apresenta incompatibilidades físicas ao nível do diâmetro das bolhas dado prever valores para este parâmetro superiores ao diâmetro do leito fluidizado, estando muito além das dimensões observadas; o modelo de Kunii and Levenspiel (1969) é o que representa melhor os resultados experimentais, nomeadamente em termos de conversão química, sendo atribuído estes resultados sobretudo aos menores coeficientes de transferência de massa entre as bolhas e a emulsão e à ocorrência de reacção química ao nível da nuvem das bolhas; por fim, o modelo de Kato & Wen (1969) foi apresentado como o mais adequado para representar a complexa hidrodinâmica dum leito fluidizado, em resultado do diâmetro de bolha ser variável, embora tenda a sobrestimar significativamente os resultados de conversão química.

Por outro lado, Matos (1988, 1995) observou que nos modelos analíticos integrais de Davidson & Harrison (1963) e de Grace (1986) o termo cinético das equações de balanço mássico para a emulsão refere-se a cinéticas de reacções homogéneas, não sendo, portanto, directamente aplicáveis à modelização de reacções heterogéneas em leito fluidizado. Com efeito, as referidas equações não fazem intervir a massa de partículas reactivas do leito, as quais constituem efectivamente a fase sólida que participa na reacção. O autor adaptou esses modelos, envolvendo diferentes configurações para o regime de escoamento na emulsão e nas bolhas, para a modelização de reacções heterogéneas em leito de leito fluidizado borbulhante.

Em resumo, não existe um modelo de leito fluidizado com aplicabilidade universal sendo possível apontar prós e contras a todos eles, dependendo da aplicação particular (Yang, 2003). Por exemplo, o modelo de Kunii and Levenspiel (1969) considerado um dos que aproxima melhor o comportamento dum leito fluidizado, apresenta claramente desvantagens ao nível do esforço de implementação computacional.

No geral, o modelo teórico de gasificação de carbonizados com NO, apresentado nos pontos seguintes, segue os trâmites da teoria das duas fases e em particular do modelo de Davidson & Harrison (1963), sobretudo devido à sua simplicidade e também no seguimento dos trabalhos de Matos (1988, 1995).

2.4.3 *Características das bolhas do leito*

No geral, o comportamento das bolhas num leito fluidizado borbulhante é idêntico ao de bolhas em ascensão num líquido de baixa viscosidade (Kunii & Levenspiel, 1991), traduzido principalmente na forma aproximadamente esférica das bolhas (embora as de

maior dimensão possam ser mais achatadas), na dependência da velocidade de ascensão com o diâmetro de bolha (lei de Arquimedes), no aumento do diâmetro de bolha com a proximidade à superfície (em resultado da diminuição da pressão hidrostática) e na possibilidade de ocorrer coalescência de bolhas adjacentes (dando origem a bolhas maiores e mais rápidas). A compreensão da hidrodinâmica das bolhas tem grande importância ao nível da modelização dum leito fluidizado, na medida em que estas propiciam turbulência no leito (que favorece os fenómenos de transferência), realizam o processamento de uma fracção apreciável do gás de fluidização (especialmente importante ao nível da modelização de reacções homogéneas), mantêm um abastecimento contínuo de reagentes gasosos à emulsão, arrastam os sólidos do leito por meio duma depressão criada na sua cauda, favorecem a elutriação de partículas, contribuem para a expansão do leito, etc.

O diâmetro de bolha (d_b) pode ser definido como o diâmetro da esfera que apresenta o mesmo volume da bolha, existindo na bibliografia diversas correlações para estimar este parâmetro, das quais se destacam a de Geldart (1972), Mori & Wen (1975) e Darton et al. (1977). Algumas revisões mais extensas sobre este assunto podem ser encontradas em Kunii & Levenspiel (1991), Tarelho (2001) e Yang (2003).

Geldart (1972) observou experimentalmente que o diâmetro de bolha é sobretudo dependente (i) da configuração da placa de distribuição do reactor, através da qual o gás de fluidização é injectado no leito, (ii) da distância à placa de distribuição e (iii) do excesso de velocidade superficial praticado face à necessária para a condição de mínima fluidização. Assim, e considerando os resultados de Davidson & Harrison (1963) para o diâmetro inicial de bolha originado por um único orifício injector de gás, Geldart (1972) propôs a Eq. (2.3), aplicável em reactores com placa distribuidora de orifícios.

$$d_b = \frac{1,43}{g^{0,2}} \cdot \left[\frac{(u - u_{mf})}{N_0} \right]^{0,4} + 2,05 \cdot (u - u_{mf})^{0,94} \cdot z \quad \text{Eq. (2.3)}$$

Mori & Wen (1975) assumiram que o caudal de gás acima das condições de mínima fluidização constituía um único fio de bolhas ascendentes no centro do leito, tendo proposto a Eq. (2.4) para estimar o diâmetro de bolha a uma altura z do leito,

$$d_b = d_{bm} - (d_{bm} - d_{b0}) \cdot \exp\left(-0,3 \cdot \frac{z}{d_r}\right) \quad \text{Eq. (2.4)}$$

em que d_{bm} é o diâmetro máximo espectável para uma bolha num leito fluidizado alto, dado pela Eq. (2.5), e d_{b0} é o diâmetro de bolha imediatamente após a sua formação ao nível da placa distribuidora, dado pela Eq. (2.6), caso se considere que as bolhas geradas por diferentes orifícios não interagem (razoável para caudais reduzidos do gás de fluidização) ou pela Eq. (2.7), caso contrário.

$$d_{bm} = 0,65 \cdot \left[\frac{\pi}{4} \cdot d_r^2 \cdot (u - u_{mf}) \right]^{0,4} \quad \text{Eq. (2.5)}$$

$$d_{b0} = \frac{1,30}{g^{0,2}} \cdot \left(\frac{u - u_{mf}}{N_0} \right)^{0,4} \quad \text{Eq. (2.6)}$$

$$d_{b0} = \frac{2,78}{g} \cdot (u - u_{mf})^2 \quad \text{Eq. (2.7)}$$

Darton et al. (1977) apresentaram um modelo de cálculo do diâmetro de bolhas baseado em observações do fenómeno de coalescência de bolhas em leito fluidizado, dado pela Eq. (2.8). De facto, os autores consideram que o crescimento das bolhas ocorre por coalescência, em que duas bolhas com trajectórias adjacentes se juntam através dum mecanismo que envolve a depressão existente na cauda da bolha que segue na dianteira. A repetição deste mecanismo de coalescência ao longo do leito vai originando bolhas de diâmetro crescente. É apresentado também um procedimento de despistagem para averiguar se o diâmetro de bolha estimado pela Eq. (2.8) alcança o diâmetro do leito (d_r), a partir do qual o escoamento das bolhas é do tipo *slug*⁵ (condição apresentada na Eq. (2.9)).

$$d_b = \frac{0,54}{g^{0,2}} \cdot (u - u_{mf})^{0,4} \cdot (z + 4 \cdot \sqrt{A_0})^{0,8} \quad \text{Eq. (2.8)}$$

$$\frac{z}{d_r} > 3,5 \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{\pi \cdot d_r^2 \cdot N_0}{4}} \right) \quad \text{Eq. (2.9)}$$

⁵ Um leito fluidizado diz-se em escoamento *slugflow* quando as bolhas ocupam toda a secção do reactor.

Neste trabalho optou-se por usar o modelo de Darton et al. (1977), à semelhança dos trabalhos de Matos (1995) e Tarelho (2001), nomeadamente devido à facilidade de utilização da Eq (2.6). Para além disso, dado que neste trabalho se utilizou um modelo analítico integral de leito fluidizado, é conveniente dispor-se dum diâmetro médio (constante) para as bolhas do leito, tendo-se considerado adequado usar o valor oferecido pela Eq. (2.8) para uma altura de leito igual a $0,5 \cdot H$.

Em relação à velocidade de ascensão de bolhas num leito fluidizado borbulhante, podem distinguir-se duas situações principais (Howard, 1989; Kunii & Levenspiel, 1991; Yang, 2003). A primeira corresponde à ascensão duma única bolha isolada (i.e. sem a interacção de bolhas adjacentes), através dum leito fluidizado com uma secção bastante superior à secção da bolha ($d_b < 0,3 \cdot d_r$), sendo a velocidade da bolha dada pela Eq. (2.10). Caso o diâmetro da bolha isolada seja idêntico ao diâmetro do leito ($d_b > 0,3 \cdot d_r$) então deve usar-se antes a Eq. (2.11), que entra em consideração com o efeito das paredes do reactor ao nível do comportamento de bolha do tipo *slug*.

$$u_{br} = 0,71 \cdot \sqrt{g \cdot d_b} \quad \text{Eq. (2.10)}$$

$$u_{br} = 0,35 \cdot \sqrt{g \cdot d_b} \quad \text{Eq. (2.11)}$$

Contudo, num leito fluidizado a operar em regime borbulhante, existe uma geração contínua de bolhas devido à injeção de gás na placa distribuidora, as quais podem interagir durante a ascensão, principalmente quando apresentam trajectórias próximas. Nestas condições pode ocorrer o fenómeno de coalescência (comum na maioria dos leitos fluidizados borbulhantes) pelo que os modelos apresentados anteriormente para a velocidade de bolhas isoladas pode não servir para a modelização da velocidade de bolhas localizadas num leito fluidizado real. Assim, para esta segunda situação, têm sido propostas algumas expressões semi-empíricas para o cálculo da velocidade ascensional das bolhas num leito (Kunii & Levenspiel, 1991), sendo a Eq. (2.12) a mais comum.

$$u_b = u - u_{mf} + u_{br} \quad \text{Eq. (2.12)}$$

De salientar que esta equação oferece valores bastante superiores para a velocidade das bolhas do que os previstos pelas Eq. (2.10) e (2.11).

2.4.4 Parâmetros dum leito fluidizado

Após uma apresentação breve das características das bolhas num leito fluidizado, no ponto anterior, apresenta-se agora os principais parâmetros do leito (constituído pela emulsão e as bolhas) com utilidade para a compreensão do modelo integral de leito fluidizado borbulhante apresentado no ponto 2.4.6.

Sob o ponto de vista da distribuição do caudal de gás de fluidização entre a emulsão e as bolhas, a teoria das duas fases admite que o caudal em excesso face ao necessário para estabelecer a condição de mínima fluidização ocorre na forma de bolhas (Toomey & Johnstone, 1952). Assim, atravessa em permanência a fase de emulsão um caudal de gás equivalente à velocidade de mínima fluidização, cuja fracção do caudal total admitido ao leito é $(1-\beta)$, em que β é a fracção do caudal total que ocorre como bolhas (Eq. 2.13),

$$\beta = \frac{u - u_{mf}}{u} \quad \text{Eq. (2.13)}$$

onde u é a velocidade superficial actual do gás, deduzida a partir da secção do reactor (A_r) e do caudal total de gás às condições de temperatura (T_r) e pressão (p_r) do leito.

Para a caracterização do leito nas condições de mínima fluidização, interessa salientar ainda três parâmetros: a velocidade de mínima fluidização (u_{mf}), a altura do leito às condições de mínima fluidização (H_{mf}) e a fracção de vazios de leito às condições de mínima fluidização (ϵ_{mf}).

A velocidade de mínima fluidização refere-se à velocidade superficial do gás necessária atingir no leito para alcançar a condição de mínima fluidização (Eq. 2.14), podendo ser deduzida a partir da equação de Ergun para a perda de carga em leitos fixos e de um balanço de forças estabelecido para o leito nas condições de mínima fluidização (i.e., a perda de carga no leito deve igualar o peso do leito dividido pela secção do reactor).

$$\frac{1,75}{\epsilon_{mf}^3 \cdot \varphi_s} \cdot \left(\frac{d_p \cdot u_{mf} \cdot \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150 \cdot (1 - \epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf}^3 \cdot \varphi_s^2} \cdot \left(\frac{d_p \cdot u_{mf} \cdot \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{\mu^2} \quad \text{Eq. (2.14)}$$

Multiplicando a Eq. (2.14) por $\epsilon_{mf}^3 \cdot \varphi_s$ e dividindo por $(1 - \epsilon_{mf})$ obtém-se a Eq. (2.15),

$$\frac{1,75 \cdot \varphi_s}{1 - \epsilon_{mf}} \cdot \left(\text{Re}_{p,mf} \right)^2 + 150 \cdot \left(\text{Re}_{p,mf} \right) = \frac{d_p^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{\mu^2} \cdot \frac{\epsilon_{mf}^3 \cdot \varphi_s^2}{1 - \epsilon_{mf}} \quad \text{Eq. (2.15)}$$

onde $Re_{p,mf}$ é o Número de Reynolds da partícula para a velocidade de mínima fluidização, dado pela Eq. (2.16).

$$Re_{p,mf} = \frac{d_p \cdot u_{mf} \cdot \rho_g}{\mu} \quad \text{Eq. (2.16)}$$

Considerando valores típicos para ϵ_{mf} (o valor utilizado neste trabalho foi 0,5) e para a esfericidade das partículas sólidas do enchimento do leito (ϕ_s) (neste trabalho, o valor considerado para as partículas de quartzo do leito, com granulometria compreendida entre 125-180 μm , foi de 0,68), constata-se que para valores do Número de Reynolds pequenos (tipicamente menores que 20) o primeiro termo do lado esquerdo da Eq. (2.15) pode ser desprezado face ao segundo termo, originando por simplificação e rearranjo a Eq. (2.17) para a velocidade de mínima fluidização em leitos de partículas de pequenas dimensões, tal como no caso presente.

$$u_{mf} = \frac{d_p^2 \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{150 \cdot \mu} \cdot \frac{\epsilon_{mf}^3 \cdot \phi_s^2}{1 - \epsilon_{mf}} \quad \text{Eq. (2.17)}$$

Para o cálculo da altura do leito às condições de mínima fluidização, neste trabalho foi usada a Eq. (2.18).

$$H_{mf} = \frac{m_p}{\rho_p \cdot A_r \cdot (1 - \epsilon_{mf})} \quad \text{Eq. (2.18)}$$

Quanto à altura do leito nas condições actuais de fluidização, e dado que se considerou um diâmetro médio constante para as bolhas do leito, esta pode ser estimada a partir da velocidade de ascensão das bolhas num leito fluidizado borbulhante, dada pela Eq. 2.12, e considerando o tempo necessário para as bolhas atingirem o topo do leito a essa velocidade, dado pela Eq. (2.19).

$$t_H = \frac{H}{u_b} \quad \text{Eq. (2.19)}$$

Considerando que nas condições de mínima fluidização a altura do leito é dada por H_{mf} , então é possível estabelecer a Eq. (2.20) igualando o volume referente à expansão do leito ao volume de gás presente na fase de bolha, em resultado da passagem de um caudal de gás conhecido (estimado através da Eq. 2.13) durante o tempo t_H . Por último,

combinando as Eq. (2.12), (2.19) e (2.20) obtém-se a Eq. (2.21) para a altura do leito fluidizado expandido (Yang, 2003).

$$(H - H_{mf}) \cdot A_r = (u - u_{mf}) \cdot A_r \cdot t_H \quad \text{Eq. (2.20)}$$

$$\frac{(H - H_{mf})}{H_{mf}} = \frac{(u - u_{mf})}{u_b} \Leftrightarrow H = \left(\frac{u - u_{mf}}{u_b} + 1 \right) \cdot H_{mf} \quad \text{Eq. (2.21)}$$

Esta expressão foi utilizada neste trabalho para o cálculo da altura actual do leito, sendo que os resultados de simulações efectuadas para o reactor de leito fluidizado laboratorial ensaiado por Matos (1995) mostraram que os resultados de cálculo diferem em cerca de 5-10 % dos valores observados.

Não obstante, a implementação computacional da Eq. (2.21) não é tão simples quanto possa parecer, na medida em que envolve três variáveis interdependentes. De facto, para determinar a altura do leito, H , é necessário conhecer u_b , que por sua vez depende de d_b e este depende novamente de H . Na prática, a determinação da altura do leito expandido efectua-se através de um procedimento iterativo de ponto fixo, esquematizado na Figura 2.4.

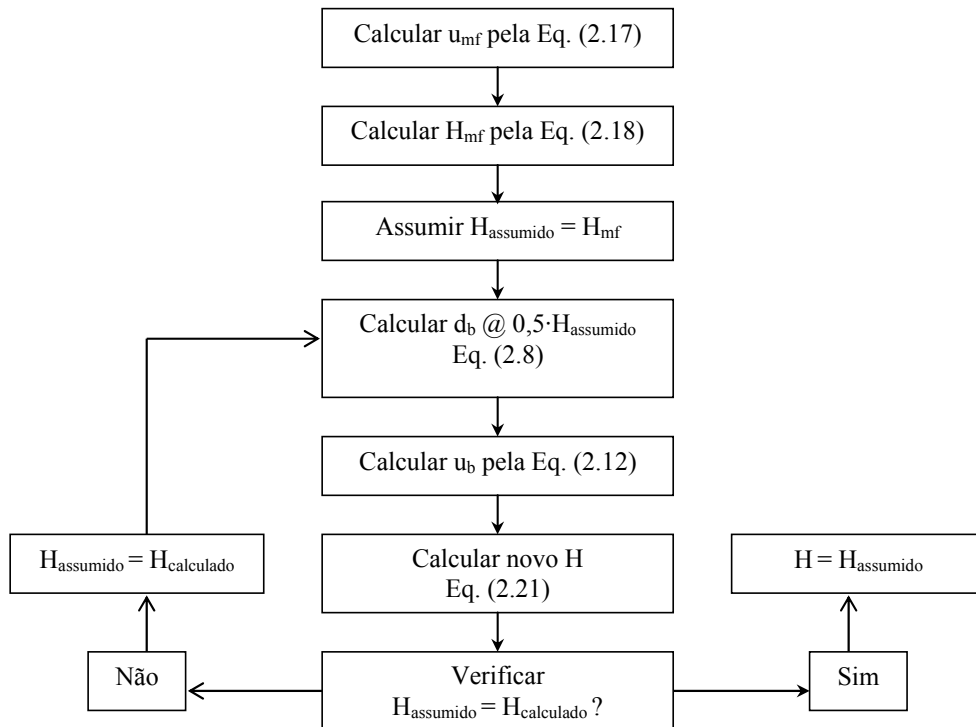


Figura 2.4 – Procedimento iterativo de ponto fixo destinado ao cálculo da altura actual dum leito fluidizado borbulhante, considerando que o diâmetro de bolha é constante.

Embora Kunii & Levenspiel (1991) considerem que num leito fluidizado borbulhante a fracção do caudal que atravessa o leito na forma de bolhas possa ser superior ao previsto pela teoria das duas fases (Eq. 2.13), os autores consideram, contudo, que isso pode ser uma aproximação razoável no caso de se dispor de leitos com enchimentos de partículas finas, tal como no caso presente. Assim, nas condições actuais de fluidização, a fase de emulsão mantém uma fracção de vazios (ϵ_{ve}) igual à fracção de vazios nas condições de mínima fluidização (ϵ_{mf}). Em relação às bolhas, e notando que possam ocorrer sólidos nesta fase, considerou-se que a fracção de vazios das bolhas (ϵ_{vb}) é unitária.

A fracção do leito fluidizado correspondente à emulsão e às bolhas, assim como a fracção o leito ocupada pelos sólidos reactivos e a área interfacial de bolhas por unidade de volume do leito, apresentam especial interesse para o estabelecimento das respectivas equações de balanço mássico.

Atendendo à teoria das duas fases, a fracção do leito fluidizado ocupada pelas bolhas (ϵ_b) é dada pela Eq. (2.22) e a fracção ocupada pela emulsão é $\epsilon_e = 1 - \epsilon_b$.

$$\epsilon_b = \frac{u - u_{mf}}{u_b} \quad \text{Eq. (2.22)}$$

A massa de sólidos reactivos (i.e. as partículas de carbonizados presentes na fase de emulsão) por unidade de volume do leito fluidizado é dada pela Eq. (2.23),

$$\omega_c = (1 - \epsilon_b) \cdot (1 - \epsilon_{mf}) \cdot w_c \quad \text{Eq. (2.23)}$$

onde w_c representa a massa de partículas de carbonizados por unidade de volume de sólidos totais (sólidos do enchimento e sólidos reactivos) presentes no leito, dada pela Eq. (2.24).

$$w_c = \frac{m_c}{\left(\frac{m_c}{\rho_c} + \frac{m_p}{\rho_p} \right)} \quad \text{Eq. (2.24)}$$

A área interfacial das bolhas por unidade de volume do leito tem interesse ao nível da modelização da transferência de massa entre as bolhas e a emulsão, sendo dada pela Eq. (2.25). Uma vez que o diâmetro de bolha foi considerado constante em todo o leito, este parâmetro também é constante.

$$a_b = \frac{6}{d_b} \cdot \epsilon_b \quad \text{Eq. (2.25)}$$

2.4.5 *Transferência de massa entre as bolhas e a emulsão*

A necessidade de modelizar a transferência de massa num leito fluidizado resulta deste apresentar o escoamento gasoso dividido em duas regiões principais (as bolhas e a emulsão), as quais participam com diferentes intensidades na reacção com os materiais sólidos reactivos, resultando num gradiente de concentração do gás reagente entre essas regiões. De facto, a ocorrência de reacções heterogéneas ao nível das partículas de carbonizados, localizadas na fase de emulsão, induz um transporte contínuo de gás reagente entre as bolhas e a emulsão e, inclusivamente, através dos interstícios gasosos disponíveis na emulsão para a superfície das partículas reactivas (o trajecto em sentido oposto é válido para os produtos gasosos das reacções). Ora, neste ponto, trata-se apenas da transferência de massa entre as bolhas e a emulsão, a qual permitirá determinar a concentração *bulk* local de reagente gasoso nessas regiões.

A formulação de modelos teóricos para a transferência de massa entre as bolhas e a emulsão assenta sobretudo na compreensão da hidrodinâmica das bolhas num leito fluidizado. Neste sentido, interessa distinguir dois comportamentos distintos, dependendo da velocidade das bolhas em relação ao gás da emulsão (Figura 2.5): (i) no caso de bolhas mais rápidas que o gás da emulsão, o fluxo gasoso que atravessa a bolha e transita para a emulsão na sua vanguarda é de novo ultrapassado e recapturado na cauda da bolha – bolhas com nuvem; (ii) no caso de bolhas mais lentas que o gás da emulsão, então a passagem do gás através das bolhas funciona basicamente como um curto-circuito durante a sua ascensão até ao topo do leito – bolhas sem nuvem. No caso das bolhas com nuvem ocorrem gradientes de concentração significativos, devido à recirculação de gás através das bolhas, estabelecendo-se uma resistência à transferência de massa (difusiva e convectiva) quer entre a bolha e a sua nuvem, quer entre a nuvem e a emulsão (Kunii & Levenspiel., 1991; Campos et al., 1999; Yang, 2003). Contudo, nas bolhas sem nuvem não se observam gradientes de concentração entre as bolhas e a emulsão, dado que o gás que atravessa as bolhas corresponde sempre a gás “fresco” da emulsão (Kunii & Levenspiel., 1991; Campos et al., 1999; Yang, 2003).

A transferência de massa entre as bolhas e a emulsão é tratada geralmente através dum coeficiente global de transferência de massa (K_{be}). Com a excepção do modelo de Kunii & Levenspiel (1991), que quantifica em separado a contribuição da nuvem para a transferência de massa, os modelos para K_{be} consideram geralmente que existe apenas uma resistência à transferência de massa entre fases, e incluem a nuvem ou na fase de emulsão ou na fase de bolha.

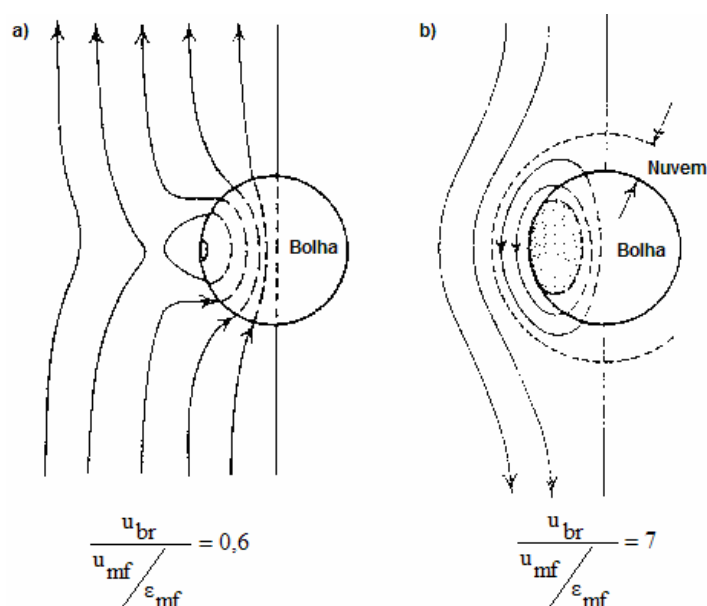


Figura 2.5 – Comportamento das bolhas num leito fluidizado: a) bolha sem nuvem e b) bolha com nuvem. (Fonte: adaptado de Kunii & Levenspiel, 1991).

Na Tabela 2.1 apresentam-se alguns modelos disponíveis na literatura para o cálculo do coeficiente global de transferência de massa entre as bolhas e a emulsão, aconselhando-se a leitura de Yang (2003) para uma revisão mais detalhada. A representação gráfica dessas expressões encontra-se na Figura 2.6.

Tabela 2.1 – Modelos para o cálculo do coeficiente global de transferência de massa entre a fase de bolha e a fase de emulsão.

Fonte	Modelo	Equação
Davidson & Harrison (1963)	$K_{be} = \frac{3}{4} \cdot u_{mf} + 4 \sqrt{\frac{g \cdot D_{AB}^2}{d_b}}$	Eq. (2.26)
Kunii & Levenspiel (1991)	$\frac{1}{K_{be}} = \frac{1}{k_{bc}} + \frac{1}{k_{ce}}$	Eq. (2.27)
	$k_{bc} = 4,5 \cdot \frac{u_{mf}}{d_b} + 5,85 \cdot \frac{D_{AB}^{0,5} \cdot g^{0,25}}{d_b^{1,25}}$	Eq. (2.28)
	$k_{ce} = 6,77 \cdot \sqrt{\frac{D_{AB} \cdot \varepsilon_{mf} \cdot u_b}{d_b^3}}$	Eq. (2.29)
Swaajj (1985)	$K_{be} = 1,19 \cdot u_{mf} + 0,91 \cdot \sqrt{D_{AB}} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{mf}}{1 + \varepsilon_{mf}} \right) \cdot 4 \sqrt{\frac{g}{d_b}}$	Eq. (2.30)
Grace (1986)	$K_{be} = \frac{u_{mf}}{3} + \sqrt{\frac{4 \cdot D_{AB} \cdot u_b}{\pi \cdot d_b}}$	Eq. (2.31)

As unidades de K_{be} são $m_f^3 \cdot m_b^{-2} \cdot s^{-1}$ (no caso do modelo de Kunii & Levenspiel (1991) são $m_f^3 \cdot m_b^{-3} \cdot s^{-1}$).

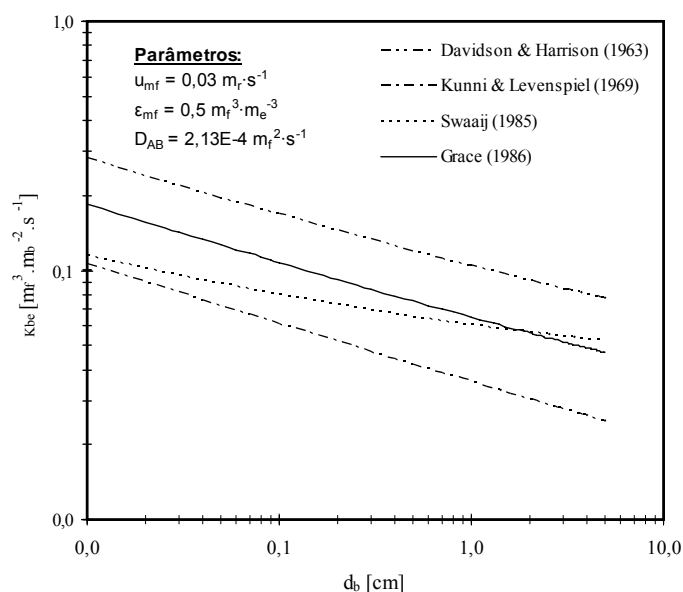


Figura 2.6 –Coeficiente global de transferência de massa entre as bolhas e a emulsão, calculado através das várias correlações apresentadas na Tabela 2.1.

A Figura 2.6 mostra que o aumento do diâmetro de bolha desfavorece as condições de transferência de massa entre as bolhas e a emulsão, traduzida por valores decrescentes de K_{be} , à semelhança do que acontece, por exemplo, no caso da transferência de massa na camada limite de partículas reactivas localizadas na emulsão. Considerando as equações apresentadas neste trabalho para o cálculo de K_{be} , observa-se que a expressão de Davidson & Harrison (1963) (Eq. 2.26) oferece os valores mais elevados e a expressão de Kunii & Levenspiel (1991) (Eq. 2.27, 2.28, 2.29) os valores mais baixos, diferindo muito significativamente entre si.

Com efeito, Campos et al., (1999), ao estudarem a transferência de massa entre as bolhas e a emulsão durante a combustão de carvão num leito fluidizado laboratorial, concluíram que mesmo a expressão de Kunii & Levenspiel (1991) sobrestima a transferência de massa entre fases, por comparação com os seus resultados experimentais. Também Chavarie & Grace (1975), ao compararem os resultados de vários modelos de leito fluidizado com resultados experimentais de decomposição catalítica de ozono num leito fluidizado, concluem que o modelo de Kunii & Levenspiel (1969, 1991) oferece as melhores estimativas, nomeadamente devido ao facto de envolver menores valores para K_{be} . Assim, permanece uma gama de incerteza razoável no cálculo do coeficiente global de transferência de massa, à luz dos modelos disponíveis actualmente, embora existam algumas evidências experimentais de que os valores de K_{be} se devem situar na região inferior do espectro apresentado na Figura 2.6.

Neste trabalho optou-se por utilizar a correlação de Grace (1986) pois oferece valores de K_{be} intermédios, considerando as correlações apresentadas na Tabela 2.1, e também devido à simplicidade de utilização, além de que é bastante utilizada noutros trabalhos referidos na literatura, por exemplo, Matos (1995), Yan et al. (1998, 1999) e Tarelho (2001).

2.4.6 Modelo analítico integral dum leito fluidizado de duas fases

O modelo de leito fluidizado apresentado a seguir destina-se ao cálculo da concentração local do agente gasoso de gasificação, quer nas bolhas quer na emulsão, a qual pode ser aplicada posteriormente à avaliação das condições de reacção química heterogénea nas partículas de carbonizados, nomeadamente em termos da velocidade intrínseca de reacção química.

Para o efeito é conveniente introduzir a equação geral da continuidade, aplicada a reactores químicos heterogéneos, na medida em que as equações de balanço mássico para as bolhas e a emulsão resultam de simplificações dessa equação, a partir de considerações relativas ao tipo de operação do reactor, aos mecanismos de transporte de massa e à presença/ausência de reacções químicas. Assim, aplicando um balanço mássico para a substância A presente na fase i (bolhas ou emulsão) dum reactor heterogéneo, com altura H e secção A_r , atravessado por um fluido com caudal constante e na ausência de gradientes radiais de concentração de A, obtém-se a expressão geral da equação da continuidade para reactores heterogéneos, dada pela Eq. (2.32).

$$\varepsilon_i \cdot \varepsilon_{vi} \cdot \frac{\partial C_{Ai}}{\partial t} + u_i \cdot \frac{\partial C_{Ai}}{\partial z} - \varepsilon_i \cdot D_{gi} \cdot \frac{\partial^2 C_{Ai}}{\partial z^2} + \sum_{i \neq j} K_{ij} \cdot a_{ij} \cdot (C_{Ai} - C_{Aj}) + (-R_A)_i = 0 \quad \text{Eq. (2.32)}$$

Da esquerda para a direita, os sucessivos termos da Eq. (2.32) representam (i) a acumulação de A numa altura infinitesimal do reactor, (ii) a convecção de A na direcção axial, (iii) a dispersão axial de A, (iv) a transferência de massa entre fases (bolhas e emulsão) e (v) o desaparecimento (ou formação) de A por reacção química.

Em primeira instância o termo da Eq. (2.32) relativo à acumulação de A não tem interesse neste trabalho, na medida em que se pretende interpretar dados cinéticos obtidos a partir do ensaio dum reactor de leito fluidizado em condições susceptíveis de garantir que o equipamento se encontra em estado estacionário (ver ponto 3.3). Por outro lado, neste trabalho apenas se considerou o transporte axial convectivo e portanto, o termo de dispersão axial foi desprezado (para um exemplo de modelo de leito fluidizado

em estado estacionário com transporte dispersivo axial para os sólidos pode-se consultar, p.e. Lefebvre et al., (2007)). Nestas circunstâncias, a Eq. (2.32) fica reduzida a uma equação diferencial ordinária de primeira ordem, com coeficientes constantes, podendo ser aplicada a cada uma das fases do leito fluidizado e assim determinar-se C_b e C_e (as concentrações *bulk*) a partir da resolução desse sistema de duas equações.

Dado que se admitiu a ausência de reacções químicas ao nível das bolhas, o termo da Eq. (2.32) relativo à reacção química não é considerado no balanço mássico para a fase de bolha, dando origem à Eq. (2.33).

$$\beta \cdot u \cdot \frac{dC_b}{dz} + K_{be} \cdot a_b \cdot (C_b - C_e) = 0 \quad \text{Eq. (2.33)}$$

Esta equação pode ser integrada atendendo ao facto do escoamento na fase de bolha ser do tipo pistão (no seguimento da teoria das duas fases), com condições fronteira dadas por $C_b(0) = C_0$ e $C_b(z) = C_b$, $0 \leq z \leq H$, e admitindo ainda que C_e é independente de z (mistura perfeita na emulsão), resultando na Eq. (2.34).

$$C_b = C_e + (C_0 - C_e) \cdot \exp\left(-\frac{K_{be} \cdot a_b}{\beta \cdot u} \cdot z\right) \quad \text{Eq. (2.34)}$$

Para a fase de emulsão, onde acontece reacção química à superfície das partículas de carbonizados, o termo de reacção química da Eq. (2.32) mantém-se, sendo o balanço mássico para a fase de emulsão dado pela Eq. (2.35),

$$(1-\beta) \cdot u \cdot \frac{dC_e}{dz} + K_{be} \cdot a_b \cdot (C_e - C_b) + (-R_A) = 0 \quad \text{Eq. (2.35)}$$

onde $(-R_A)$ representa a equação cinética de reacção química heterogénea, envolvendo uma constante aparente de velocidade de reacção química heterogénea (K), referida à concentração *bulk* do agente de gasificação na fase de emulsão (C_e), sendo dada pela Eq. (2.36).

$$(-R_A) = \omega_c \cdot K \cdot C_e \quad \text{Eq. (2.36)}$$

Substituindo a Eq. (2.34) e (2.36) na Eq. (2.35) e integrando-a com as condições fronteira dadas por $C_e(0) = C_0$ e $C_e(z) = \text{constante}$ (modelo de mistura perfeita na emulsão) obtêm-se a Eq. (2.37) para a concentração *bulk* na emulsão,

$$C_e = \frac{1 - \beta \cdot \exp(-X)}{1 - \beta \cdot \exp(-X) + \frac{\omega_c \cdot H \cdot K}{u}} \cdot C_0 \quad \text{Eq. (2.37)}$$

com o parâmetro X dado pela Eq. (2.38), o qual é conhecido por número de renovações de bolha. Trata-se duma medida do tempo de residência das bolhas no leito relativamente ao tempo de residência do gás (Barea e tal., 2007).

$$X = \frac{K_{be} \cdot a_b \cdot H}{\beta \cdot u} \quad \text{Eq. (2.38)}$$

A articulação deste modelo analítico de leito fluidizado borbulhante com os modelos de transferência de massa na camada limite das partículas reactivas e de transferência de massa com reacção química heterogénea à superfície externa e interna dessas mesmas partículas, com vista à avaliação da constante cinética intrínseca de reacção química, é apresentada no ponto 2.7.

2.5 Transferência de massa na camada limite das partículas

Tal como foi referido no início deste capítulo, o estudo de reacções heterogéneas de gasificação de carbonizados a decorrer num reactor químico heterogéneo requer uma avaliação das condições de transferência de massa do reagente gasoso para os locais onde a reacção química ocorre, no sentido de se conhecer a sua abundância nesses locais. Assim, realizou-se nos pontos anteriores a descrição dum modelo matemático de leito fluidizado destinado ao cálculo da concentração local do reagente gasoso, a partir dum conjunto de parâmetros de operação do leito e em particular da concentração do reagente à entrada do reactor. Interessa agora apresentar um modelo que permita estimar o fluxo do reagente gasoso através da camada limite das partículas reactivas, induzido por uma diferença de concentração local na fase de emulsão e a superfície externa das partículas. De facto, dependendo das condições do escoamento gasoso (e até de sólidos do leito) em torno das partículas, podem surgir condicionantes do fluxo através camada limite à disponibilidade de reagente nos locais de reacção química, pelo que esta avaliação é necessária para efeitos da estimativa da verdadeira velocidade de reacção química heterogénea (ver ponto 2.6.2).

Para além disso, apresentam-se modelos de cálculo do perfil de concentração do reagente gasoso através da camada limite das partículas de carbonizados e da própria

espessura da camada limite. Os modelos apresentados ao longo deste ponto referem-se ao trabalho de modelação à escala II (ver ponto 2.2).

2.5.1 Velocidade de transporte na camada limite

Para efeitos da determinação da constante aparente de velocidade de reacção química heterogênea (K), que resulta duma combinação da constante de velocidade intrínseca (k_1) e dos termos relativos à transferência de massa do reagente gasoso, há conveniência em expressar a velocidade de transporte na camada limite $(-R_A)_L$ nas unidades de $(\text{kmol} \cdot \text{m}_r^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$, tal como se poderá constatar na Eq. (2.120).

Embora seja possível estabelecer a equação de fluxo duma substância cuja concentração difere entre dois pontos a partir da equação da continuidade, é comum exprimir a transferência de massa na camada limite de partículas através do produto dessa diferença de concentração e uma constante de proporcionalidade chamada coeficiente de transferência de massa na camada limite (k_c). Assim, em estado estacionário, a velocidade de transporte de reagente gasoso através da camada limite envolvente das partículas de carbonizados, para reagir à sua superfície, pode ser estimada pela Eq. (2.39).

$$(-R_A)_L = -\omega_c \cdot \frac{3}{r_c \cdot \rho_c} \cdot k_c \cdot (C_c^S - C_e) \quad \text{Eq. (2.39)}$$

O coeficiente de transferência de massa pode ser formulado em termos do Número de Sherwood (Sh) (Eq. 2.40), para o qual se encontram disponíveis na literatura diversas correlações semi-empíricas, estando directamente relacionado com a hidrodinâmica do escoamento local envolvente das partículas. Com efeito, o Número de Sherwood permite avaliar a contribuição da difusão e da convecção para o transporte de massa na camada limite, permitindo deste modo distinguir as condições de transferência de massa que ocorrem na camada limite duma partícula localizada num meio estagnado (transporte meramente difusivo) das que ocorrem na camada limite duma partícula em suspensão num fluido ou na emulsão dum leito fluidizado (contribuição da difusão e da convecção).

$$k_c = \frac{Sh \cdot D_{AB}}{d_c} \quad \text{Eq. (2.40)}$$

De uma forma geral, as correlações para o Número de Sherwood na emulsão dum leito fluidizado, partem da equação de Frössling para o caso duma partícula em suspensão num fluido, dada pela Eq. (2.41),

$$Sh = 2 + 0,69 \cdot Re_p^{0,5} \cdot Sc^{1/3} \quad \text{Eq. (2.41)}$$

onde Re_p é o Número de Reynolds da partícula às condições actuais (ver Eq. 2.16) e Sc é o número de Schmidt (rácio entre a viscosidade cinemática e a difusividade molecular). De salientar que o primeiro termo do membro direito da Eq. (2.41) é o Número de Sherwood para uma partícula localizada num meio estagnado ($Sh = 2$), podendo ser deduzido a partir da equação da continuidade aplicada a uma partícula esférica e atendendo a difusão equimolecular.

LaNause & Jung (1982) começaram por adaptar a Eq. (2.41) para o caso duma partícula localizada na emulsão dum leito fluidizado, atendendo ao facto do enchimento dificultar o transporte na camada limite da partícula reactiva (nomeadamente do ponto de vista da tortuosidade do trajecto de difusão), propondo ainda substituir u_{mf} pela velocidade intersticial do gás na fase de emulsão, tal como mostra a Eq. (2.42). Notar que esta equação pode oferecer $Sh < 2$, na medida em que o espaço de difusão foi corrigido para a presença do enchimento através de ε_{mf} .

$$Sh = 2 \cdot \varepsilon_{mf} + 0,69 \cdot \left(\frac{Re_p}{\varepsilon_{mf}} \right)^{0,5} \cdot Sc^{1/3} \quad \text{Eq. (2.42)}$$

Mais tarde, LaNauze et al. (1984) introduziram a velocidade de ascensão das bolhas no cálculo do Número de Sherwood, através da Eq. (2.43).

$$Sh = 2 \cdot \varepsilon_{mf} + \left[\frac{4 \cdot \varepsilon_{mf} \cdot d_c \cdot (u_{mf}/\varepsilon_{mf} + u_b)}{\pi \cdot D_{AB}} \right]^{0,5} \quad \text{Eq. (2.43)}$$

Coelho & Guedes de Carvalho (1988) desenvolveram uma expressão para o Número de Sherwood baseada na teoria do escoamento potencial para a transferência de massa na camada limite duma partícula esférica, considerando a emulsão do leito fluidizado como um *continuum*. A expressão envolve o conceito de difusividade efectiva na fase de emulsão, atendendo ao facto desta apresentar uma fracção limitada de vazios e um trajecto de difusão tortuoso, sendo dada pela Eq. (2.44), segundo os pressupostos da teoria das duas fases,

$$Sh = \frac{\varepsilon_{mf}}{\tau_e} \cdot \sqrt{4 + 0,576 \cdot \left(\frac{d_c \cdot u_{mf}}{D_{eL}} \right)^{0,78} + 1,28 \cdot \left(\frac{d_c \cdot u_{mf}}{D_{eL}} \right) + 0,141 \cdot \left(\frac{d_p}{d_c} \right) \cdot \left(\frac{d_c \cdot u_{mf}}{D_{eL}} \right)^2} \quad \text{Eq. (2.44)}$$

onde D_{eL} , a difusividade efectiva do reagente gasoso na fase de emulsão, pode ser estimada a partir da Eq. (2.45).

$$\frac{1}{D_{eL}} = \frac{\tau_e}{\varepsilon_{mf}} \cdot \frac{1}{D_{AB}} \quad \text{Eq. (2.45)}$$

Hayhurst & Parmar (2002) realizaram trabalhos experimentais envolvendo a combustão duma partícula de carbonizado isolada num leito fluidizado de quartzo (fixada num ponto do leito através dum termopar específico), no sentido de estudar a influência do tamanho de partícula e dos parâmetros operacionais do leito no Número de Sherwood, tendo concluído que a Eq. (2.46) apresentava a melhor correlação com os dados experimentais,

$$Sh = 2 \cdot \varepsilon_{mf} + 0,61 \cdot \left(\frac{u_p \cdot d_c \cdot \rho_g}{\mu} \right)^{0,48} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho_g \cdot D_{AB}} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. (2.46)}$$

sendo que u_p , a velocidade intersticial do gás, deve ser calculada pela Eq. (2.47).

$$u_p = u_{mf} \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot \left[1 - \frac{\pi}{2} \cdot \ln \left(1 - \frac{6 \cdot \varepsilon_b}{\pi} \right) \right] \quad \text{Eq. (2.47)}$$

Existem ainda outras correlações formalmente idênticas à de LaNause & Jung (1982) (sem a correcção de u_{mf} com ε_{mf}), mas diferindo no facto da constante 0,69 ser substituída por outros valores próximos, tal como é possível constatar em Oka et al. (1995). A Figura 2.7 apresenta graficamente as equações Eq. (2.42) a (2.46).

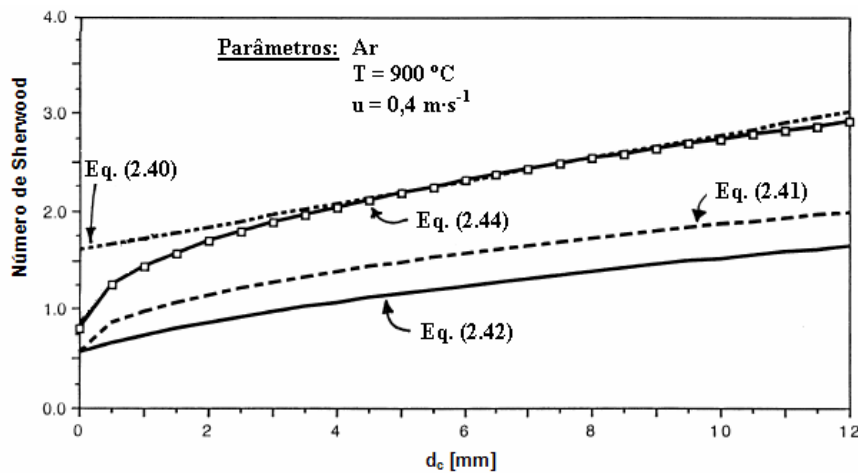


Figura 2.7 – Variação do Número de Sherwood com o diâmetro de partícula. (Fonte: adaptado de Hayhurst & Parmar (2002)).

Neste trabalho, optou-se por usar a equação de Coelho & Guedes de Carvalho (1988) (Eq. 2.44) para o cálculo do Número de Sherwood, pois parece resultar dum trabalho bem fundamentado, nomeadamente ao nível do reconhecimento de que num leito fluidizado a difusividade molecular duma espécie gasosa deve ser corrigida para a respectiva fracção de vazios e tortuosidade, à semelhança do que acontece no cálculo da difusividade efectiva nos poros duma partícula de carbonizado.

2.5.2 Modelação de gradientes de concentração na camada limite

Em estado estacionário, o estudo de gradientes de concentração dum reagente gasoso de gasificação na camada limite das partículas de carbonizados recorre à equação da continuidade em estado estacionário e simetria esférica, na ausência de reacção química e num espaço com propriedades isotrópicas (Eq. 2.48). Nestas circunstâncias a equação da continuidade resume-se à variação dos fluxos convectivo e difusivo no elemento de volume, podendo ainda receber simplificações decorrentes do modelo de difusão considerado (difusão unimolar ou difusão equimolecular).

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \cdot N_{AL} \right) = 0 \quad \text{Eq. (2.48)}$$

Efectivamente, no caso do modelo de transporte na camada limite das partículas ser do tipo equimolecular, que pressupõe um fluxo convectivo global nulo (i.e. o fluxo molar de reagentes para a partícula é numericamente igual ao fluxo molar dos produtos para a emulsão), apenas há que considerar a componente difusiva ao nível da variação de fluxos N_{AL} , sendo assim dado pela Eq. (2.49). Salienta-se, neste âmbito, o facto de neste trabalho se ter considerado transporte equimolecular na camada limite apenas em consequência dos ensaios experimentais de gasificação de carbonizados com NO terem recorrido a misturas gasosas muito diluídas (de cerca de 2000 ppmv de NO em Argon), situação para a qual é razoável a aproximação de difusão equimolecular. Fica assim claro, que esta opção não teve nada a ver com o entendimento da estequiometria das reacções em estudo (ver ponto 3.2).

$$N_{AL} = -D_{eL} \cdot \left(\frac{dC_L}{dr} \right) \quad \text{Eq. (2.49)}$$

Substituindo a Eq. (2.49) na Eq. (2.48) obtém-se por rearranjo a forma final da equação da continuidade, para o caso delineado nos parágrafos anteriores, dada pela

Eq. (2.50). Trata-se duma equação diferencial de segunda ordem, homogénea e com coeficientes variáveis.

$$\frac{d^2 C_L}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dC_L}{dr} = 0 \quad (\text{Eq. 2.50})$$

Esta equação pode ser aplicada à modelação do perfil de concentração do reagente gasoso de gasificação desde o *bulk* da emulsão (onde a concentração é C_e) até à superfície externa das partículas reactivas (onde a concentração é C_c^S), fazendo uso de condições de fronteira adequadas. Neste sentido, realizou-se uma avaliação de modelos para duas situações principais: (i) o caso duma partícula reactiva localizada num fluido estagnado (partícula sem velocidade relativamente ao fluido envolvente); e (ii) o caso duma partícula reactiva suspensa na emulsão dum leito fluidizado (situação que pode imediatamente ser estendida ao caso geral duma partícula suspensa num fluido). Com efeito, as duas situações diferem essencialmente ao nível da espessura espectável para a camada limite das partículas, sendo que na primeira situação é razoável admitir uma espessura infinita e na segunda situação uma espessura finita.

Para o caso duma partícula localizada num fluido estagnado, com concentrações conhecidas à superfície (C_c^S) e no bulk do fluido envolvente (seja também C_e), as condições de fronteira podem ser definidas segundo a Eq. (2.51),

$$\text{C.F.} \begin{cases} r = r_c & C_L = C_c^S \\ r = \infty & C_L = C_e \end{cases} \quad \text{Eq. (2.51)}$$

onde r representa a dimensão linear compreendida entre o centro da partícula ($r = 0$), passando pelo seu raio ($r = r_c$), até ao infinito ($r = \infty$). A aplicação destas condições de fronteira à Eq. (2.50) permite concluir que o perfil de concentração do gás reagente na camada limite seria dado pela Eq. (2.52), em termos da concentração adimensional do reagente (Matos & Pereira, 2003),

$$\frac{C_L}{C_e} = \frac{1}{C_e} \cdot \left[\left(1 - \frac{r_c}{r} \right) \cdot (C_e - C_c^S) + C_c^S \right] \quad \text{Eq. (2.52)}$$

em que C_c^S pode ser deduzida facilmente a partir do conhecimento de C_e , uma vez estabelecido um modelo para a reacção química heterogénea na partícula de carbonizado e estimado o coeficiente de transferência de massa na camada limite (k_c). Este procedimento encontra-se detalhado no pondo 2.6.4.1.

No caso de se reconhecer que o transporte de massa na camada limite se realiza através duma espessura de fluido mais ou menos definida em redor da partícula reactiva (p.e. durante a combustão de carbonizados num reactor de combustível pulverizado ou num reactor de leito fluidizado), então é conveniente dispor-se duma expressão equivalente à Eq. (2.52) para o perfil de concentração do reagente nessa camada limite finita. Neste caso, propõe-se que as condições de fronteira impostas à Eq. (2.50) sejam do tipo fluxo imposto em $r = r_c$ e concentração imposta em $r = r_L (= r_c + \delta_{dif})$, em que r_L é a distância entre o centro da partícula reactiva e a “interface” exterior da camada limite, vindo dadas pela Eq. (2.53),

$$C.F. \begin{cases} r = r_c & D_e \cdot \left(\frac{dC_c}{dr} \right) = D_{eL} \cdot \left(\frac{dC_L}{dr} \right) \\ r = r_c + \delta_{dif} & C_L = C_e \end{cases} \quad \text{Eq. (2.53)}$$

onde δ_{dif} é espessura da camada limite das partículas (no ponto 2.5.3 apresenta-se um modelo de cálculo), D_e é a difusividade efectiva do reagente gasoso no interior da partícula de carbonizado e D_{eL} é dado pela Eq. (2.45), de acordo com os trabalhos de Coelho & Guedes de Cravalho (1988). Com efeito, há conveniência em exprimir o fluxo de reagente gasoso na superfície externa da partícula em termos da velocidade de média reacção química heterogénea na partícula, através da Eq. (2.54).

$$D_e \cdot \left(\frac{dC_c}{dr} \right)_{r=r_c} = \frac{r_c \cdot \rho_c}{3} \cdot \eta \cdot k_1 \cdot C_c^S \quad (\text{Eq. 2.54})$$

em que η é o factor de eficiência da reacção química em estudo, podendo ser determinado a partir dum modelo de reacção química heterogénea numa partícula de carbonizado (ver ponto 2.6.4.1), e k_1 é a constante intrínseca de reacção química heterogénea de primeira ordem (neste caso, NO + carbono), baseada na massa total da partícula reactiva.

Substituindo a Eq. (2.54) na Eq. (2.53) e aplicando as condições de fronteira assim definidas à Eq. (2.50) obtém-se uma equação para o perfil de concentração do reagente gasoso numa camada limite com espessura δ_{dif} (Eq. 2.55).

$$\frac{C_L}{C_e} = 1 + \frac{\rho_c \cdot \eta \cdot k_1 \cdot r_c^3}{3 \cdot D_{eL}} \cdot \frac{C_c^S}{C_e} \cdot \left(\frac{1}{r_c + \delta_{dif}} - \frac{1}{r} \right) \quad \text{Eq. (2.55)}$$

É possível demonstrar que as Eq. (2.52) e (2.55) oferecem $C_L = C_c^S$ em $r = r_c$ e $C_L = C_e$ em $r = \infty$ ou $r = r_L$, respectivamente. No caso da Eq. (2.55) é necessário substituir δ_{dif} pela correspondente expressão (Eq. 2.61), deduzida no ponto seguinte.

2.5.3 Modelo para a espessura da camada limite

Neste ponto apresenta-se um modelo de cálculo da espessura da camada limite duma partícula de carbonizado a reagir na emulsão dum leito fluidizado. Para o efeito é necessário recorrer de novo à equação de fluxo equimolecular apresentada na Eq. (2.49), a qual é apresentada na Eq. 2.56 em termos da fracção molar do reagente de gasificação através da camada limite e no sentido da partícula de carbonizado, com o objectivo de facilitar o entendimento dos desenvolvimentos posteriores.

$$N_{AL} = -\frac{p_r}{R \cdot T_r} \cdot D_{eL} \cdot \left(\frac{dy_L}{dr} \right) \quad \text{Eq. (2.56)}$$

A partir do fluxo de reagente através da camada limite (Eq. 2.56) é possível deduzir o respectivo caudal molar (Eq. 2.57), multiplicando-o pela secção através da qual se realiza o transporte de massa (i.e. a área superficial duma esfera). Integrando a Eq. (2.57) entre r_c e $r_c + \delta_{dif}$ (Eq. 2.58) e notando que Q_L pode também ser definido em termos do coeficiente de transferência de massa na camada limite (k_c) (ver Eq. 2.59), pode-se escrever a Eq. (2.60) por substituição da Eq. 2.59 na Eq. (2.58). De salientar que k_c pode ser formulado em termos de Número de Sherwood (Eq. 2.40).

$$Q_L = -4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot N_{AL} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \frac{p_r}{R \cdot T_r} \cdot D_{eL} \cdot \left(\frac{dy_L}{dr} \right) \quad \text{Eq. (2.57)}$$

$$\frac{Q_L}{4 \cdot \pi} \cdot \int_{r_c}^{r_c + \delta_{dif}} \frac{1}{r^2} \cdot dr = \frac{p_r}{R \cdot T_r} \cdot D_{eL} \cdot \int_{y_c^S}^{y_p} dy_L \quad \text{Eq. (2.58)}$$

$$Q_L = 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \cdot k_c \cdot (C_e - C_c^S) = 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \cdot k_c \cdot \frac{p_r}{R \cdot T_r} \cdot (y_e - y_c^S) \quad \text{Eq. (2.59)}$$

$$\frac{r_c \cdot Sh \cdot D_{AB}}{2} \cdot \left[-\frac{1}{r_c + \delta_{dif}} + \frac{1}{r_c} \right] = D_{eL} \quad \text{Eq. (2.60)}$$

A espessura da camada limite pode imediatamente ser evidenciada a partir da Eq. (2.60), cujo resultado se mostra na Eq. (2.61). Hayhurst (2000) propôs uma versão simplificada desta equação para estimar a espessura da camada limite numa partícula localizada na emulsão dum leito fluidizado, considerando que a difusividade efectiva do reagente na emulsão (D_{eL}) corresponde à respectiva difusividade molecular (D_{AB}). Contudo, considera-se que o ambiente de transporte difusivo do reagente na emulsão, caracterizada por uma porosidade de cerca de 45-55 %, não deve ser traduzido somente pelo coeficiente de difusividade molecular, situação que pressupõe que o fluxo difusivo ocorre num ambiente gasoso livre (Shen & Chen, 2007). Propõe-se antes usar o conceito de difusividade efectiva para o transporte difusivo na emulsão, através da Eq. (2.45), obtendo-se desta forma a expressão final da espessura da camada limite numa partícula reactiva localizada na emulsão dum leito fluidizado (Eq. 2.62).

$$\delta_{dif} = \frac{r_c}{\frac{Sh}{2} \cdot \frac{D_{AB}}{D_{eL}} - 1} \quad \text{Eq. (2.61)}$$

$$\delta_{dif} = \frac{r_c}{\frac{Sh}{2} \cdot \frac{\tau_e}{\varepsilon_{mf}} - 1} \quad \text{(Eq. 2.62)}$$

A Figura 2.8 mostra que a espessura da camada limite aumenta com o diâmetro da partícula, relacionando-se de alguma forma com o facto do coeficiente de transferência de massa (em última análise, a velocidade de transporte de massa) se relacionar inversamente com o tamanho de partícula; por outro lado, para o mesmo diâmetro de partícula δ_{dif} é inversamente proporcional a Sh , o qual se relaciona com as condições de transferência de massa na camada limite. A Eq. (2.62) prevê que para partículas muito grandes ($r_c > 10$ mm) a espessura da camada limite seja apenas uma fracção do raio da partícula; para partículas intermédias ($1 < r_c < 10$ mm) a camada limite é da mesma ordem de grandeza do raio; e para as partículas menores ($r_c < 1$ mm) a camada limite pode ser algumas ordens de grandeza superior ao raio (apesar de diminuir em termos absolutos) (Figura 2.8s 2.8 e 2.9).

De facto, constata-se que com diminuição do Número de Reynolds da partícula, ou seja, quando o escoamento envolvente da partícula aproxima a condição de estagnação ($Sh \leq 2$, considerando a particularidade das expressões para Sh em leitos fluidizados), a espessura da camada limite tende para infinito (Eq. 2.62) (Figura 2.9), o que está de

acordo com o esperado. Por outro lado, o aumento do Número de Reynolds da partícula traduz-se numa diminuição da espessura da camada limite, alcançando valores da ordem do raio da partícula para os valores mais altos do Número de Sherwood (Eq. 2.62) (Figura 2.9).

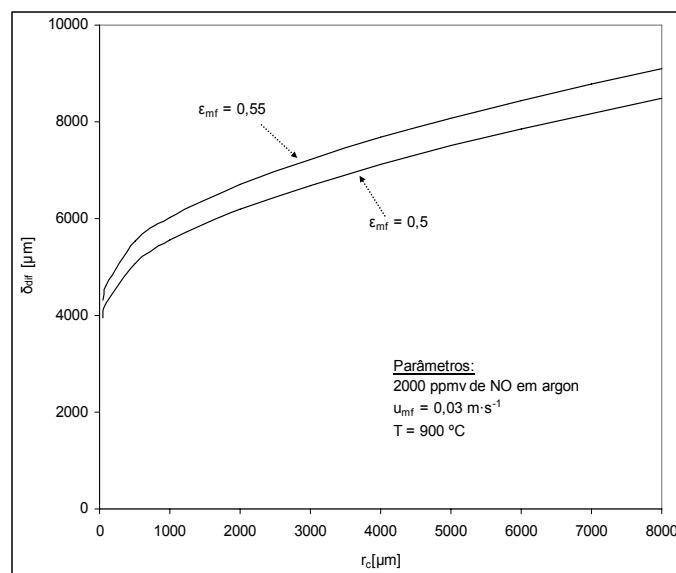


Figura 2.8 – Variação da espessura da camada limite com o diâmetro de partícula, para duas condições de ϵ_{mf} (ver Eq. 2.62). O Número de Sherwood foi estimado pela Eq. (2.44).

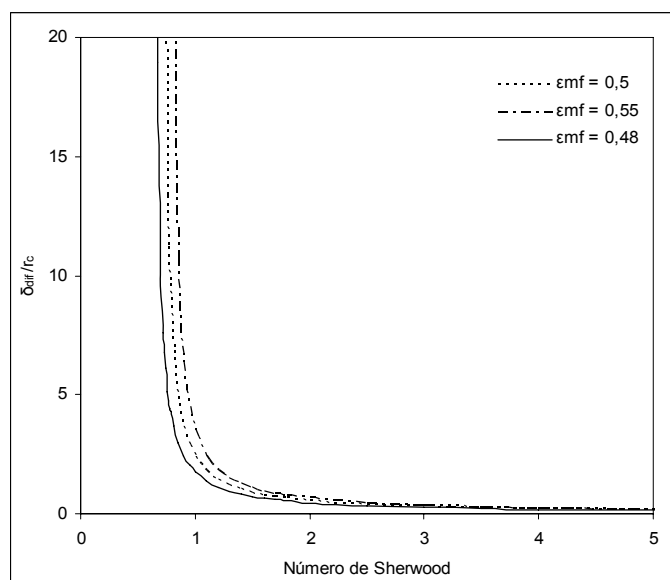


Figura 2.9 – Variação do rácio δ_{diff}/r_c com o Número de Sherwood, para valores típicos de ϵ_{mf} (ver Eq. 2.62 para o cálculo de Sh).

2.6 Modelos de reacções químicas heterogéneas

Neste ponto apresentam-se os principais modelos disponíveis na literatura referentes a reacções químicas heterogéneas, envolvendo neste caso particular um gás na qualidade de agente de gasificação e uma partícula sólida que oferece uma superfície acessível ao gás reagente e susceptível de ser gasificada. De uma forma geral, estes modelos pretendem descrever as condições de reacção química ao nível das partículas reactivas, nomeadamente em termos da penetração do reagente gasoso na matriz porosa, com o objectivo de estimar a velocidade média de reacção heterogénea e, portanto, a velocidade de conversão do sólido. Contudo, a aplicabilidade dum modelo particular depende das condições de operação do reactor (p.e. em termos da temperatura), das propriedades das partículas reactivas e também da própria reacção química, pelo que será apresentada também uma breve análise sobre este assunto.

Por outro lado, e aproveitando o facto deste ponto se referir ao trabalho de modelação ao nível da escala I (ver ponto 2.1), apresenta-se ainda um modelo destinado à avaliação das condições de transferência de massa de um gás no interior de uma partícula porosa, em estado transiente, e na ausência de reacção química ou de fenómenos de adsorção. O motivo disto prende-se com a necessidade de se avaliar a capacidade de transporte difusivo dum gás reagente nos poros das partículas, no sentido de se compreender melhor o papel da reacção química no que toca ao estabelecimento de perfis de concentração estacionários do gás no interior das partículas, num determinado ambiente reactivo.

Neste sentido, apresentam-se nos pontos seguintes duas formas simplificadas da equação da continuidade em simetria esférica, seguindo uma lógica de simplificação da equação geral para cada caso particular, à semelhança do que aconteceu no estudo da transferência de massa na camada limite de partículas, mas aplicáveis nestes casos ao estudo do transporte dum gás através duma matriz porosa, em estado transiente, e ao estudo das condições de reacção química heterogénea numa partícula, em estado estacionário. Para o efeito, considerou-se conveniente fazer uma apresentação inicial das principais propriedades físicas duma partícula reactiva, com interesse ao nível dos modelos de reacções heterogéneas apresentados neste ponto.

2.6.1 *Propriedades físicas de partículas reactivas*

As propriedades de partículas reactivas que interessa salientar sob o ponto de vista da modelação de reacções heterogéneas, incluem a porosidade, a dimensão característica (ou raio equivalente), a área específica superficial, o raio médio de poros e a difusividade efectiva do reagente gasoso na matriz porosa.

A porosidade (χ_c) refere-se à fracção do volume das partículas correspondente aos vazios que constituem os poros acessíveis a um fluido desde a superfície exterior, sendo geralmente calculada a partir de medidas experimentais da massa volúmica aparente (ρ_c) e da massa volúmica verdadeira (ρ_s), fazendo uso da Eq. (2.63). Em alternativa, caso se disponha de informação sobre o volume total de intrusão dum fluido numa massa conhecida de partículas (V_g), obtida por exemplo através duma análise experimental por porosimetria de Mercúrio, então pode recorrer-se também à Eq. (2.64).

$$\chi_c = 1 - \frac{\rho_c}{\rho_s} \quad (\text{Eq. 2.63})$$

$$\chi_c = V_g \cdot \rho_c \quad \text{Eq. (2.64)}$$

O raio equivalente das partículas (r_c) emerge da necessidade de traduzir a sua forma mais ou menos irregular por uma dimensão linear, que represente o tamanho das partículas pertencentes a uma dada classe granulométrica. A partir duma distribuição discreta de dimensões de partículas, obtida por passagem duma massa conhecida por um conjunto de crivos de dimensões de malha adequadas, Matos (1995) propõe que o raio equivalente das partículas pertencentes a cada classe granulométrica seja calculado pela Eq. (2.65),

$$r_c = \frac{\phi_c \cdot d_{30}^2}{2 \cdot d_{20}^2} \quad (\text{Eq. 2.65})$$

onde d_{30} e d_{20} representam, respectivamente, os diâmetros representativos do volume e da área das partículas pertencentes a cada granulometria e ϕ_c a esfericidade das partículas.

A área específica superficial (S_t) representa a superfície física total duma partícula acessível a um gás, por unidade de massa, sendo geralmente considerada igual à área específica determinada experimentalmente segundo a teoria BET (Brunauer-Emmett-

Teller). Assim, concorrem para S_t (Eq. 2.66) quer a área específica externa (S_e), directamente relacionada com estado de divisão das partículas, quer a área específica interna (S_v), ditada pela estrutura porosa da matriz sólida da partícula e, portanto, independente da sua dimensão.

$$S_t = S_v + S_e \quad (\text{Eq. 2.66})$$

Considerando que S_v é geralmente muito superior a S_e , e com o objectivo de manter a área específica total da partícula dependente da sua dimensão (r_c) através de S_e , considerou-se adequado traduzir a área específica interna da partícula pela área BET e a área específica externa pela Eq. (2.67),

$$S_e = \frac{3}{r_c \cdot \rho_c} \cdot (1 - \chi_c) \quad \text{Eq. (2.67)}$$

onde $(1 - \chi_c)$ pode ser entendido como a fracção da área duma esfera com raio igual a r_c que efectivamente constitui a superfície exterior da partícula (Froment & Bischoff, 1979), isto é, subtraindo a área projectada correspondente às aberturas dos poros.

A caracterização da estrutura interna das partículas quanto à dimensão de poros é realizada geralmente através duma análise por porosimetria de Mercúrio ou, em alternativa, envolvendo medidas de adsorção/desorção de azoto nas partículas, a temperatura adequada. Ambos os métodos, permitem determinar uma relação cumulativa entre o volume de fluido (mercúrio ou azoto) localizado nos poros (V_g) e o correspondente raio de poros (r_0), embora apresentem gamas de aplicação diferentes quanto ao raio de poro. A partir deste tipo de resultados, propõe-se que o raio médio de poros ($\overline{r_0}$) seja determinado pela Eq. (2.68) (Smith, 1981). Esta equação pode também ser adaptada ao estudo de $\overline{r_0}$ em secções específicas da distribuição, em particular nos casos de distribuições de dimensão de poros bidispersas. Para a secção k , compreendida entre $(V_g)_{\min}$ e $(V_g)_{\max}$, o raio médio de poros $(\overline{r_0})_k$ pode ser estimado pela Eq. (2.69).

$$\overline{r_0} = \frac{1}{V_g} \cdot \int_0^{V_g} r_0 \cdot dV_g \quad \text{Eq. (2.68)}$$

$$(\overline{r_0})_k = \frac{1}{(V_g)_{\max} - (V_g)_{\min}} \cdot \int_{(V_g)_{\min}}^{(V_g)_{\max}} r_0 \cdot dV_g \quad \text{Eq. (2.69)}$$

Neste trabalho foi desenvolvido e implementado um modelo de integração numérica em EXTEND™, muito simples mas que se mostrou extremamente útil na caracterização de distribuições de dimensão de poros, a partir dum ficheiro de dados com os valores experimentais de V_g vs r_0 , e usando as Eq. (2.68) ou (2.69).

Enquanto num ambiente gasoso livre o transporte difusivo dum gás depende da sua difusividade molecular (D_{AB}), que é uma função da distribuição de velocidades das moléculas do gás (dada pela teoria cinética dos gases) e do correspondente livre percurso médio (i.e. a distância média percorrida por uma molécula do gás entre duas colisões intermoleculares) (λ), no caso da difusão através duma matriz sólida porosa a difusividade molecular deve ser corrigida para os seguintes aspectos (Smith, 1981): (i) o arranjo aleatório e tortuoso da estrutura porosa impõe ao gás um percurso de difusão bastante superior; (ii) a existência duma matriz sólida efectiva diminui a secção disponível para o transporte; (iii) a existência de poros com diâmetro inferior a λ , nas condições actuais de reacção química, pode traduzir-se numa frequência de colisões molécula-parede superior à frequência das colisões intermoleculares; e (iv) a adsorção das moléculas do gás nas paredes pode ocasionar o fenómeno de difusão de superfície (i.e. migração das moléculas adsorvidas).

A difusão dum gás num poro cilíndrico cujo diâmetro é pequeno relativamente a λ , tal que as moléculas do gás realizam colisões sucessivas com as paredes do poro, é conhecida por difusão de Knudsen (Smith, 1981). Nestas circunstâncias, a difusividade do gás chama-se difusividade de Knudsen (D_{kA}), dada pela Eq. (2.70),

$$D_{kA} = \frac{2}{3} \cdot \bar{r}_0 \cdot \bar{u} \quad \text{Eq. (2.70)}$$

onde \bar{u} é a velocidade média actual das moléculas do gás que se difunde, deduzida a partir da teoria cinética dos gases (Eq. 2.71).

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T_r}{\pi \cdot M_A \cdot 10^{-3}}} \quad \text{Eq. (2.71)}$$

Assim, numa determinada situação de reacção química ao nível dos poros duma partícula porosa, a difusividade efectiva do gás (D_e) resulta duma combinação entre a difusividade molecular e a difusividade de Knudsen. Para o caso de partículas caracterizadas por uma distribuição de dimensões de poros monodispersa, traduzida num raio médio de poros, e atribuindo um factor de tortuosidade (τ_c) para o trajecto do gás

através dos poros, a difusividade efectiva do gás pode ser estimada pela Eq. (2.72), conhecida por *Parallel-pore Model* (Smith, 1981).

$$\frac{1}{D_e} = \frac{\tau_c}{\chi_c} \cdot \left(\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{kA}} \right) \quad \text{Eq. (2.72)}$$

Uma das dificuldades da implementação deste modelo diz respeito aos valores a considerar para o factor de tortuosidade, na medida em que apresenta uma influência preponderante na difusividade efectiva e pode variar entre 1 (no caso dum fluido livre) e infinito (no caso duma partícula não porosa). Com efeito, algumas medidas experimentais indirectas da tortuosidade de meios porosos apontam para uma gama alargada de valores (1,5 - >10) (tipicamente 3 a 4) (Froment & Bischoff, 1979; Perry & Green, 1984), enquanto alguns resultados teóricos envolvendo meios porosos idealizados sugerem valores de $\sqrt{2}$ ou $\sqrt{3}$ (Shen & Chen, 2007; Coelho & Guedes de Carvalho, 1988).

Podem surgir ainda situações de partículas com uma distribuição de dimensões de poros bidispersa, nomeadamente em partículas de combustíveis densificados, sendo neste caso necessário recorrer ao *Random-pore Model* para a difusividade efectiva (Smith, 1981). Este modelo assume que o transporte difusivo do gás através da matriz porosa resulta duma ponderação entre a difusividade efectiva nos poros de menores dimensões, caracterizados por um raio médio $(\bar{r}_0)_u$ e ocupando uma fracção dos vazios da partícula $(\chi_c)_u$, e a difusividade efectiva nos poros de maiores dimensões, caracterizados por um raio médio $(\bar{r}_0)_M$ e ocupando a restante fracção dos vazios da partícula $(\chi_c)_M$. O cálculo da difusividade efectiva do gás na região de “microporos” ou “macroporos” não recorre a factores de tortuosidade, tal como mostram as Eq. (2.73) e (2.74), respectivamente,

$$\frac{1}{(D_e)_u} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{(D_{kA})_u} \quad \text{Eq. (2.73)}$$

$$\frac{1}{(D_e)_M} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{(D_{kA})_M} \quad \text{Eq. (2.74)}$$

sendo $(D_{kA})_u$ e $(D_{kA})_M$ determinadas pela Eq. (2.70) e os respectivos raios médios de poros determinados pela Eq. (2.69). Nesta circunstâncias, a difusividade efectiva global do gás nas partículas pode ser calculada pela Eq. (2.75),

$$D_e = (D_e)_M \cdot (\chi_c)_M^2 + \frac{(\chi_c)_u^2 \cdot (1 + (\chi_c)_M)}{1 - (\chi_c)_M} \cdot (D_e)_u \quad \text{Eq. (2.75)}$$

onde $(\chi_c)_u$ e $(\chi_c)_M$ podem ser determinadas pela Eq. (2.64), fazendo uso dos correspondentes valores de V_g , definidos pelos limites de integração usados na Eq. (2.69) para o cálculo de $(\bar{r}_0)_u$ e $(\bar{r}_0)_M$.

Ainda no âmbito da difusividade efectiva dum gás num meio poroso, têm surgido alguns trabalhos relacionados com a sua dependência quanto à dimensão fractal da superfície interna das partículas (D), nomeadamente Coppens (1999) e He et al. (2002). Efectivamente, a superfície interna acessível a um gás depende também da própria dimensão da molécula, pelo que, quanto menor a molécula do gás e maior a dimensão fractal da superfície, tanto maior será a dificuldade do gás progredir através da matriz porosa. A própria definição de superfície externa numa partícula, apresentada através da Eq. (2.67), deveria em rigor incorporar um factor relativo à dimensão fractal, relacionado com a rugosidade da superfície. Este campo de investigação apresenta de facto algum interesse ao nível da modelização de reacções heterogéneas, contudo, não foi possível apresentar mais desenvolvimentos no âmbito desta dissertação.

2.6.2 A equação da continuidade aplicada a partículas esféricas

De uma forma geral, a descrição quantitativa dos fenómenos de interacção gás-sólido ao nível do espaço confinado pela superfície exterior numa partícula esférica, faz uso numa equação de balanço mássico para o gás (sujeito a transporte e a reacção química) e outra para o sólido (sujeito apenas a reacção química). Contudo, interessa neste ponto salientar sobretudo a equação da continuidade para o gás ao nível da partícula porosa (Eq. 2.76) (Froment & Bischoff, 1979), envolvendo um termo relativo à natureza transiente do processo de reacção química acompanhada de difusão, outro relativo ao transporte efectivo de massa através da matriz sólida e um terceiro relativo ao fenómeno de interacção gás-sólido em estudo. De facto, apesar de interessar neste caso o fenómeno de reacção química heterogénea, a Eq. (2.76) poderia também ser aplicada ao estudo de fenómenos de adsorção, bastando substituir o termo da equação cinética da reacção $((-r_A)_c)$ pela correspondente isotérmica de adsorção (Crank, 1979).

$$\chi_c \cdot \frac{\partial C_c}{\partial t} = D_e \cdot \left(\frac{\partial^2 C_c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C_c}{\partial r} \right) - (-r_A)_c \cdot \rho_c \quad \text{Eq. (2.76)}$$

Nesta equação $(-r_A)_c$ representa a velocidade intrínseca de reacção química heterogénea, no caso actual de primeira ordem, baseada na concentração local do reagente gasoso (C_c) no interior da partícula (Eq. 2.77)⁶.

$$(-r_A)_c = k_1 \cdot C_c \quad \text{Eq. (2.77)}$$

Importa notar que a Eq. (2.76) trata a partícula porosa como um *continuum*, sendo caracterizada através de propriedades efectivas (nomeadamente, D_e) e independentes da orientação da partícula (i.e. propriedades isotrópicas). Tal como foi dito no ponto anterior, estas propriedades são geralmente objecto de medida experimental, embora em escassos casos seja possível recorrer a modelos específicos (p.e., para D_e). Uma questão relevante tem a ver com o facto dos resultados dessas medidas experimentais, realizadas na ausência de reacção química, poderem não representar as propriedades actuais das partículas num determinado ambiente reactivo. Por exemplo, a estimativa de D_e que observa o fluxo dum gás através duma partícula, sujeita a um gradiente de concentração entre as extremidades, pode não corresponder à difusividade efectiva do gás no caso deste reagir com a partícula (Dadvar & Sahimi, 2007), sendo que em rigor D_e depende do perfil de concentração observado (Clarkson & Bustin, 1999). Por outro lado, é comum admitir que as propriedades efectivas duma partícula em reacção química permanecem constantes ao longo do tempo o que pode ser uma aproximação grosseira (p.e. atendendo à variação da porosidade da partícula). Também se encontram disponíveis na literatura modelos para a evolução de algumas dessas propriedades com o decorrer do processo de gasificação de partículas sólidas, nomeadamente para a porosidade e a difusividade efectiva (Froment & Bischoff, 1979). Uma vez que neste trabalho se pretende estabelecer um modelo para o estudo de cinéticas heterogéneas a partir de observações experimentais realizadas num reactor laboratorial a operar em estado estacionário, e no qual o tempo de contacto entre os reagentes foi bastante curto, considerou-se que as propriedades efectivas das partículas são constantes.

Para o estudo do transporte difusivo dum gás através da porosidade acessível duma partícula sólida, em estado transiente e na ausência de reacção química, pode-se recorrer a uma forma simplificada da Eq. (2.76), conhecida por 2ª Lei de Fick da difusão (Eq. 2.78). No âmbito deste trabalho, a Eq. (2.78) foi usada com o objectivo de estimar o

⁶ É apresentada em 2.6.4.1 uma equação semelhante para estabelecer a velocidade média de desaparecimento do reagente gasoso por reacção química heterogénea, em toda a partícula, mas referida à concentração do gás reagente à superfície externa, fazendo uso do factor e eficiência.

tempo requerido para a difusão dum gás desde da superfície externa da partícula porosa até ao seu interior, nomeadamente para diferentes condições de temperatura.

$$\frac{\partial C_c}{\partial t} = D_e \cdot \left(\frac{\partial^2 C_c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C_c}{\partial r} \right) \quad \text{Eq. (2.78)}$$

Segundo Froment & Bischoff (1979) o termo de acumulação da Eq. (2.76) pode ser desprezado na presença de reacção química heterogénea à superfície externa e interna da partícula porosa, dando origem à Eq. (2.79). Esta simplificação resulta do facto da velocidade de transporte do reagente gasoso através da matriz porosa ser bastante superior à velocidade de redução do diâmetro da partícula, sendo geralmente conhecida por aproximação de pseudoestado estacionário. É a partir da Eq. (2.79) que se estabelecerá o modelo de velocidade reacção química heterogénea do NO com os carbonizados, que integrará juntamente com a Eq. (2.39), para a velocidade de transferência de massa na camada limite das partículas, a Eq. (2.35) relativa à velocidade aparente de reacção química ($-R_A$), baseada na concentração *bulk* do NO na emulsão.

$$D_e \cdot \left(\frac{d^2 C_c}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dC_c}{dr} \right) = (-r_A)_c \cdot \rho_c \quad \text{Eq. (2.79)}$$

Uma vez apresentadas as equações de balanço mássico dum gás no interior duma partícula porosa com interesse para as pesquisas realizadas neste trabalho, importa agora estabelecer em ambos os casos (estado transiente e estado estacionário) as condições de fronteira aplicáveis em diferentes situações, das quais resultarão expressões analíticas de perfis de concentração do gás no interior da partícula, correspondentes a diferentes modelos de transporte difusivo dum gás no interior das partículas, com ou sem reacção química.

2.6.3 Avaliação de condições de fronteira aplicáveis em estado transiente

As condições iniciais e de fronteira para a Eq. (2.78) adequadas a uma partícula sólida porosa, inicialmente sem gás traçador nos interstícios correspondentes à porosidade acessível, mas através da qual pode ocorrer transporte difusivo desse gás a partir dum ambiente gasoso exterior, estagnado e cuja concentração do gás é constante e igual a C_1 , são dadas pela Eq. (2.80). Estas condições admitem ainda que a transferência de massa na camada limite não constitui qualquer resistência, pelo que a

concentração do gás traçador à superfície externa da partícula é igual à concentração *bulk* (C_1).

$$\text{C.F.} \begin{cases} t = 0 & 0 < r < r_c & C_c = 0 \\ t > 0 & r = 0 & \frac{\partial C_c}{\partial r} = 0 \\ t > 0 & r = r_c & C_c = C_1 \end{cases} \quad \text{Eq. (2.80)}$$

A solução da referida equação, que refere a concentração do gás traçador (i.e. o gás cuja difusão através da partícula se pretende estudar, sendo neste caso o NO) em qualquer posição radial da partícula e para qualquer tempo, vem dada por Crank (1979) na forma de uma série de potências (Eq. 2.81). Salienta-se que nesta equação C_c é uma função de duas variáveis: a distância ao centro da partícula ($0 < r < r_c$) e o tempo ($t \geq 0$). O caso particular da evolução da concentração do gás traçador no centro da partícula ($r = 0$) pode ser deduzido a partir desta equação geral, sendo dada pela Eq.(2.82).

$$\frac{C_c}{C_1} = 1 + \frac{2 \cdot r_c}{\pi \cdot r} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{(-1)^n}{n} \cdot \sin\left(\frac{n \cdot \pi \cdot r}{r_c}\right) \cdot \exp\left(\frac{-D_e \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{r_c^2}\right) \right] \quad \text{Eq. (2.81)}$$

$$\frac{C_c}{C_1} = 1 + 2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left[(-1)^n \cdot \exp\left(\frac{-D_e \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{r_c^2}\right) \right] \quad \text{Eq. (2.82)}$$

Uma avaliação da aplicação da Eq. (2.81) ao caso da difusão de NO numa partícula porosa, a partir duma concentração no ambiente exterior imposta de 2000 ppmv (ver ponto 4.3), mostrou ser necessário recorrer a mais de 20 termos do somatório para se obterem perfis de concentração estáveis, face aos tempos de difusão envolvidos. De facto, no caso de se pretender estudar a difusão em estado transiente em curtos períodos de tempo (< 5 s), e caso não se disponha de recursos de *software* adequados, aconselha-se a utilização de versões alternativas da Eq. (2.81), dadas por Crank (1979).

2.6.4 Avaliação de condições de fronteira aplicáveis em estado estacionário

Pode dizer-se que as abordagens referidas na literatura à modelização de reacções heterogéneas de gasificação de partículas sólidas assentam essencialmente em dois tipos principais de modelos, os quais diferem fundamentalmente ao nível da localização da reacção química na partícula (Froment & Bischoff, 1979; Levenspiel, 1999; Ishida &

Wen, 1968; Krishnaswamy et al., 1996; Everson et al., 2005; Homma et al., 2005). Esses modelos são estabelecidos a partir da aplicação de diferentes condições de fronteira à Eq. (2.79). Uma das aproximações admite que o reagente gasoso pode gasificar a partícula quer na superfície externa quer na superfície interna, correspondente às paredes dos poros da matriz sólida; a outra aproximação considera que é sobretudo a superfície externa que participa na reacção química. Assim, a segunda situação pode ser vista como um caso particular da primeira, a qual é a partida de aplicação geral e por isso apresenta também maiores dificuldades de modelação.

Com efeito, dado que a velocidade de reacção química é proporcional à concentração local dos reagentes (Eq. 2.77), então, no caso de se admitir que o agente gasoso de gasificação penetra no interior da partícula (Figura 2.10) é necessário dispor-se de ferramentas matemáticas para modelizar o correspondente perfil de concentração e também para calcular a velocidade média de reacção química em toda a partícula. Naturalmente que esta necessidade não se coloca no caso da reacção química decorrer apenas à superfície externa.

Outro aspecto importante na modelação de reacções heterogéneas tem a ver com a conversão do sólido reactivo, na medida em que pode conduzir (i) à alteração da estrutura interna da partícula (nomeadamente em termos das suas propriedades efectivas); (ii) à diminuição do diâmetro da partícula; ou (iii) à formação duma camada de cinzas em redor dum núcleo não convertido (caso a reacção ocorra apenas à superfície exterior do núcleo) ou parcialmente convertido (caso o reagente penetre no interior do núcleo) (Figura 2.10). De facto, sendo as partículas constituídas por substâncias sólidas gasificáveis (p.e. carbono) e por uma fracção de inertes, a sua gasificação traduz-se também na “libertação” de sólidos inertes, os quais se podem estabelecer em camada sobre o núcleo reactivo, dependendo das condições hidrodinâmicas do reactor e da fracção de inertes da partícula. Na modelação de reacções heterogéneas é importante ter em consideração a possibilidade de se formar esta camada de cinzas por três razões principais: (i) em primeiro lugar, porque pode constituir uma limitação adicional ao transporte de reagente gasoso até à partícula reactiva propriamente dita (i.e. o núcleo reactivo); (ii) segundo, porque pode constituir uma resistência significativa à transferência de calor da partícula para a fase gasosa envolvente; e (iii) terceiro, porque apresenta uma superfície capaz de intervir como catalizador de reacções químicas.

A propósito, refira-se que durante a gasificação de partículas de carbonizados em leito fluidizado, e em particular nos casos em que se dispõe de partículas reactivas com uma pequena fracção de cinzas ou quando as cinzas são friáveis, a acção de fricção dos

sólidos do leito sobre as partículas pode ser suficiente para limpar a sua superfície externa. Pelo contrário, num leito fixo de partículas sujeito à passagem dum agente gasoso de gasificação deverá haver lugar para a existência duma camada de cinzas em permanência sobre as partículas reactivas.

A Figura 2.10 apresenta esquematicamente uma partícula porosa, não convertida ou parcialmente convertida, com uma camada de cinzas à superfície exterior, que por sua vez está em contacto com a camada limite. Na situação esquematizada, a capacidade de transporte de massa através da camada limite (transporte convectivo e difusivo) é claramente superior à capacidade de transporte difusivo na camada de cinzas e na própria partícula reactiva. Com efeito, apesar de neste trabalho não se ter considerado a camada de cinzas ao nível da modelização da reacção de gasificação de carbonizados com NO (decorrente nomeadamente da estratégia de ensaio experimental seguida por Matos (1995)), esta será considerada na descrição sumária de modelos de reacções heterogéneas apresentada nos pontos seguintes.

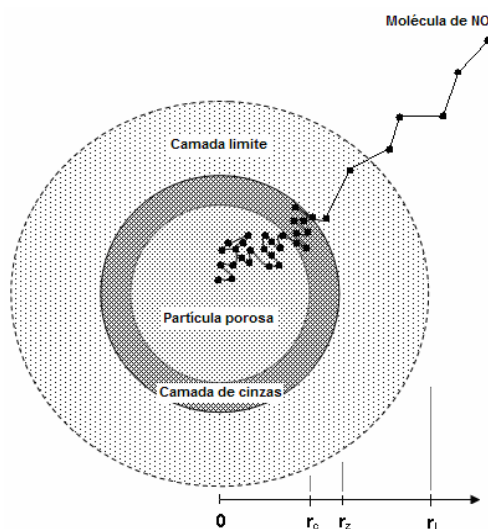


Figura 2.10 – Ilustração do movimento aleatório duma molécula de gás de gasificação (neste caso NO) desde a fase gasosa envolvente da partícula até desaparecer por reacção química heterogénea no seu interior.

2.6.4.1 Modelo homogéneo

O estabelecimento do modelo homogéneo parte do pressuposto que o reagente gasoso penetra no interior da partícula, traduzindo-se num perfil de concentração decrescente desde a superfície exterior para o centro da partícula, em função da estrutura física da matriz porosa (i.e. da difusividade efectiva), do raio equivalente e da

velocidade de reacção química heterogénea ao nível dos poros. Nestas circunstâncias, as condições de fronteira aplicáveis à Eq. (2.79) definem-se em termos duma concentração de reagente gasoso imposta na periferia exterior e dum fluxo de reagente nulo no centro da partícula (Eq. 2.83), originando a Eq. 2.84 (solução particular da EDO) para o perfil de concentração em $0 \leq r \leq r_c$ (Froment & Bischoff, 1979) no caso de se admitir uma cinética de primeira ordem,

$$\text{C.F.} \begin{cases} r = r_c & C_c = C_c^S \\ r = 0 & \frac{dC_c}{dr} = 0 \end{cases} \quad \text{Eq. (2.83)}$$

$$\frac{C_c}{C_c^S} = \frac{\sinh(\Phi \cdot \xi_c)}{\xi_c \cdot \sinh(\Phi)} \quad \text{Eq. (2.84)}$$

onde Φ é um parâmetro adimensional conhecido por módulo de Thiele (Eq. 2.85), o qual estabelece o perfil de concentração em função das condições do ambiente reactivo, e ξ_c é a distância adimensional ao centro da partícula, r/r_c , compreendida entre 0 e 1.

$$\Phi = r_c \cdot \sqrt{\frac{k_1 \cdot \rho_c}{De}} \quad \text{Eq. (2.85)}$$

Neste trabalho, utilizou-se a Eq. (2.84) para modelizar o perfil de concentração de NO no interior de partículas de carbonizados, com o intuito de estimar a velocidade média de reacção química heterogénea em toda a partícula. Para o efeito, tem interesse desenvolver uma ferramenta matemática que permita relacionar a velocidade média de reacção química observada (i.e. considerando o perfil actual de concentração do reagente gasoso) e a velocidade que se observaria na ausência de perfil de concentração (i.e. quando a concentração do gás em qualquer ponto da partícula é igual à concentração na superfície exterior). Este conceito é apresentado na Eq. (2.86) onde a velocidade média de reacção química em toda a partícula é traduzida em termos do produto do factor de eficiência (η) pela velocidade hipotética que resultaria na ausência de gradiente de concentração do reagente gasoso,

$$\frac{1}{V_c} \cdot \int_0^{V_c} (-r_A)_c \cdot \rho_c \cdot dV_c = \eta \cdot \left[\frac{1}{V_c} \cdot \int_0^{V_c} k_1 \cdot C_c^S \cdot \rho_c \cdot dV_c \right] \quad \text{Eq. (2.86)}$$

sendo V_c o volume duma esfera com raio igual ao da partícula (r_c) e $(-r_A)_c$ vem dada pela Eq. (2.77). Substituindo a Eq. (2.84) na Eq. (2.86) e desenvolvendo, obtêm-se a expressão procurada para o factor de eficiência (Eq. 2.87).

$$\eta = \frac{3}{\Phi^2} \cdot (\Phi \cdot \coth(\Phi) - 1) \quad \text{Eq. (2.87)}$$

A Figura 2.11a apresenta o factor de eficiência para uma partícula esférica em função do módulo de Thiele, onde é possível observar que η varia entre 1 (correspondendo à situação em que C_c é igual a C_c^S em qualquer ponto da partícula) e tende para zero quando o módulo de Thiele tende para infinito (traduzindo-se numa diminuição acentuada da concentração do reagente gasoso imediatamente após a superfície exterior). A Figura 2.11b exemplifica este aspecto com dois perfis de concentração, gerados a partir da Eq. (2.84), e envolvendo dois valores para o módulo de Thiele, sendo ainda possível estabelecer paralelo com os correspondentes factores de eficiência, assinalados na Figura 2.11a.

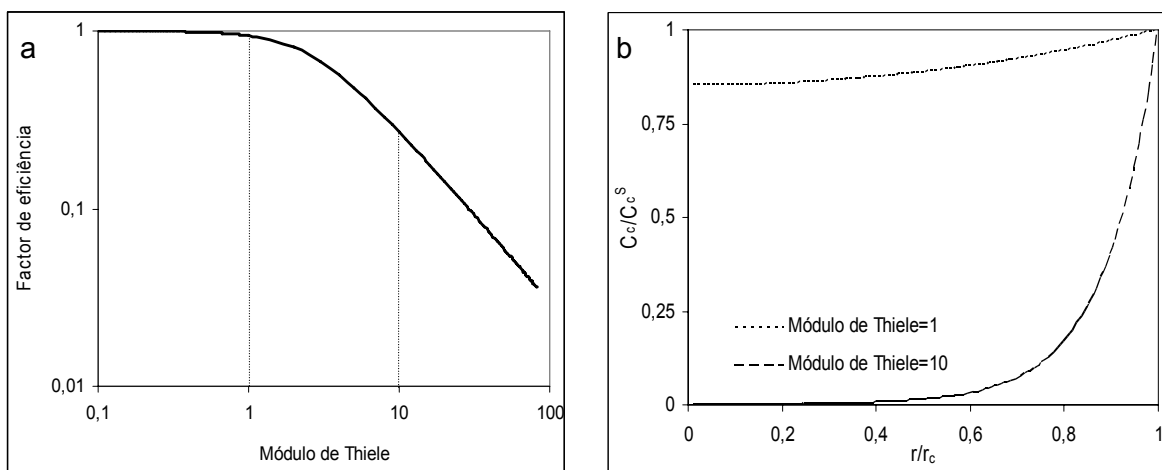


Figura 2.11 – Influência do módulo de Thiele (a) no factor de eficiência e (b) no correspondente perfil de concentração do reagente gasoso na partícula porosa (caso de reacção química heterogénea de primeira ordem).

Com efeito, o factor de eficiência e o perfil de concentração do reagente gasoso são definidos a partir do módulo de Thiele (ver Eq. (2.84) e (2.87)), que por sua vez é uma função das condições de reacção química, nomeadamente, em termos da constante cinética de reacção química heterogénea (i.e. da reacção química em estudo), da temperatura observada no ambiente reactivo (que influencia a constante cinética através da Equação de Arrhenius), da difusividade efectiva, e do tamanho de partícula. O módulo

de Thiele é proporcional à velocidade de reacção química e inversamente proporcional à difusividade efectiva.

De facto, tanto a reacção química como a transferência de massa concorrem para a velocidade global de conversão do sólido reactivo, a qual é limitada pelo fenómeno que apresenta menor capacidade de processamento/transporte. A baixa temperatura, o transporte difusivo de reagente gasoso através da matriz porosa tende a garantir as necessidades da reacção química, pelo que é esta a controlar a velocidade de conversão do sólido. Trata-se duma situação caracterizada por um valor baixo do módulo de Thiele e um factor de eficiência próximo da unidade. Porém, a alta temperatura a capacidade de processamento da reacção química pode ultrapassar o potencial de transporte difusivo do reagente gasoso, fazendo com que a transferência de massa limite a velocidade de conversão do sólido. Nesta situação, o módulo de Thiele assume um valor elevado e observa-se um gradiente de concentração acentuado. Por outro lado, independentemente da velocidade de reacção química, a própria estrutura física da matriz porosa pode constituir um impedimento ao transporte de massa (avaliado em termos da difusividade efectiva), sendo que no caso limite duma partícula sem porosidade não é possível ocorrer reagente gasoso no interior da partícula.

Uma vez apresentado o factor de eficiência para uma reacção química heterogénea de primeira ordem (com interesse neste trabalho), é possível agora estabelecer a velocidade (média) de desaparecimento local de reagente gasoso por reacção química heterogénea $(-R_A)_c$ (Eq. 2.88), referida à unidade de volume do reactor (i.e. do leito fluidizado). À semelhança da Eq. (2.39) para a velocidade de transporte de massa através da camada limite das partículas $(-R_A)_L$, a Eq. (2.88) integrará também o modelo de leito fluidizado de duas fases, ao nível da constante aparente de velocidade de reacção química heterogénea (K) (ver Eq. (2.36)).

$$(-R_A)_c = \omega_c \cdot \eta \cdot k_1 \cdot C_c^S \quad \text{Eq. (2.88)}$$

A relação entre a concentração do gás reagente no interior da partícula e a correspondente concentração *bulk* na emulsão do leito fluidizado, com interesse nomeadamente ao nível da aplicação da Eq. (2.55), relativa ao perfil de concentração através da camada limite da partícula, pode ser deduzida a partir dum balanço de massa ao gás reagente na superfície da partícula reactiva, dado pela Eq. (2.89).

$$\eta \cdot k_1 \cdot C_c^S \cdot \rho_c \cdot V_c = -4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \cdot k_c \cdot (C_c^S - C_e) \quad \text{Eq. (2.89)}$$

Substituindo η pela Eq. 2.87 e atendendo à Eq. (2.85) para o módulo de Thiele, é possível devolver a Eq. (2.89) para evidenciar a relação entre a concentração de reagente gasoso na superfície externa da partícula e no *bulk* da emulsão (Eq. 2.90),

$$\frac{C_c^S}{C_e} = \frac{1}{\theta_{vc}} \quad \text{Eq. (2.90)}$$

onde o parâmetro θ_{vc} vem dado pela Eq. (2.91).

$$\theta_{vc} = 1 + \frac{D_e}{r_c \cdot k_c} \cdot [\Phi \cdot \coth(\Phi) - 1] \quad \text{Eq. (2.91)}$$

Finalmente, substituindo a Eq. (2.90) na Eq. (2.84) é possível estabelecer o perfil de concentração do reagente gasoso no interior da partícula reactiva a partir do conhecimento da correspondente concentração na emulsão, dada pelo modelo analítico de leito fluidizado de duas fases (Eq. 2.37), tal como mostra a Eq. (2.92).

$$\frac{C_c}{C_e} = \frac{1}{\theta_{vc}} \cdot \frac{\sinh(\Phi \cdot \xi_c)}{\xi_c \cdot \sinh(\Phi)} \quad \text{Eq. (2.92)}$$

Sob o ponto de vista do sólido reactivo, que neste caso é o carbono das partículas de carbonizados, é conveniente apresentar uma metodologia para o cálculo de perfis de concentração e do grau de conversão. Segundo o modelo homogéneo, apesar do perfil de concentração do reagente gasoso ser considerado estacionário (Eq. 2.84), o perfil do sólido reactivo apresenta-se como uma função do tempo de processamento, sendo caracterizado por uma concentração inicial de carbono uniforme em toda a partícula e por um consumo preferencial à periferia da partícula com o desenrolar da reacção química. O modelo pressupõe que a camada de cinzas permanece à superfície externa da partícula (i.e., o raio r_z é constante), na qual se observa uma difusividade efectiva igual à do núcleo parcialmente convertido.

A equação de balanço mássico para o sólido reactivo é apresentada na Eq. (2.93),

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -(-r_s) \cdot \rho_c \quad \text{Eq. (2.93)}$$

onde C_s é a concentração de carbono na partícula e $(-r_s)$ é a velocidade de consumo de carbono (em termos molares), obtida por inspecção da estequiometria da reacção química em estudo. Para o caso da gasificação do carbono com NO, dada p.e. pela reacção R. (2.7), a estequiometria para os reagentes pode ser considerada de 1:1, pelo

que a velocidade de gasificação de carbono é igual à velocidade de consumo de NO, dada pela Eq. (2.77). Assim, a equação da continuidade para o sólido pode ser desenvolvida para a Eq. (2.94).

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -k_1 \cdot \rho_c \cdot C_c \quad \text{Eq. (2.94)}$$

Atendendo à condição inicial definida em termos duma concentração de carbono uniforme e igual a C_{s0} , obtida através duma análise elementar à partícula de carbonizado, e substituindo a Eq. (2.92) na Eq. (2.94) obtém-se a equação para o perfil de carbono na partícula porosa, em função do tempo de processamento (Eq. 2.95).

$$\frac{C_s}{C_{s0}} = 1 - \frac{k_1 \cdot \rho_c \cdot C_e \cdot t}{C_{s0} \cdot \theta_{vc}} \cdot \frac{\sinh(\Phi \cdot \xi_c)}{\xi_c \cdot \sinh(\Phi)} \quad \text{Eq. (2.95)}$$

É a partir desta equação que se pode determinar o grau de conversão do sólido reactivo (X_s) em função do tempo de processamento da partícula de carbonizado, tal como mostra a Eq. (2.96). Assim, atendendo à equação anterior para o perfil de concentração e integrando, obtém-se directamente uma expressão para X_s (Eq. 2.97).

$$X_s = 1 - \frac{m_s}{m_{s0}} = 1 - \frac{\int_0^{V_c} C_s \cdot dV_c}{\int_0^{V_c} C_{s0} \cdot dV_c} \quad \text{Eq. (2.96)}$$

$$X_s = \frac{3}{\Phi^2} \cdot [\Phi \cdot \coth(\Phi) - 1] \cdot \frac{k_1 \cdot \rho_c \cdot C_e \cdot t}{C_{s0} \cdot \theta_{vc}} \quad \text{Eq. (2.97)}$$

A verificação dos aspectos específicos do modelo homogéneo apresentados anteriormente mostra que ainda não foi considerada a formação duma camada de cinzas (i.e. uma camada de sólido totalmente convertido) à periferia externa das partículas, e o seu efeito ao nível do transporte do agente de gasificação para o núcleo parcialmente convertido. Efectivamente, esta limitação ao nível da transferência de massa tende a reduzir a velocidade de conversão do sólido reactivo, pelo que interessa apresentar uma metodologia de cálculo do tempo necessário para a formação da camada de cinzas e da evolução da conversão do sólido reactivo na presença desta limitação difusiva adicional.

Neste sentido convém salientar os seguintes considerandos: (i) segundo o modelo homogéneo a difusividade efectiva do reagente gasoso na camada de cinzas é igual à

difusividade efectiva no núcleo parcialmente convertido (i.e. na partícula original); (ii) na ausência de mecanismos de limpeza da superfície das partículas, a distância radial que compreende a camada de cinzas (r_z) pode ser considerada constante e igual ao raio original da partícula (Figura 2.10); e (iii) não é atribuída qualquer propriedade de catalizador de reacções químicas à camada de cinzas.

Assim, o tempo requerido para o início da formação da camada de cinzas (t_e) pode determinar-se a partir da Eq. (2.95), fazendo $C_s=0$ à superfície externa da partícula reactiva ($\xi_c=1$), sendo apresentado na Eq. (2.98).

$$t_e = C_{s0} \cdot \frac{\theta_{vc}}{k_1 \cdot \rho_c \cdot C_e} \quad \text{Eq. (2.98)}$$

A partir deste momento passa a existir uma camada de sólido totalmente convertido à periferia externa da partícula, cuja espessura (dada por $r_z - r_c$) aumenta com o grau de conversão da partícula; por outro lado, o núcleo parcialmente convertido começa a contrair-se, isto é, r_c tende para zero.

Durante este segundo estágio de conversão da partícula reactiva, a derivação duma expressão para X_s passa pela aplicação conjunta dum modelo de transferência de massa na camada de cinzas, na ausência de reacção química (partindo duma equação idêntica à Eq. (2.50) para o balanço de massa na camada limite), e dum modelo de transporte difusivo acompanhado de reacção química no núcleo parcialmente convertido (Eq. 2.79). Os detalhes deste procedimento matemático podem ser encontrados em Ishida & Wen (1968) e Froment & Bischoff (1979), apresentando-se apenas neste trabalho a expressão final (Eq. 2.99),

$$X_s = 1 - \xi_m^3 + \frac{3 \cdot \xi_m}{\Phi^2} \cdot [\Phi \cdot \xi_m \cdot \coth(\Phi \cdot \xi_m) - 1] \quad \text{Eq. (2.99)}$$

onde ξ_m representa a razão r_c/r_z , isto é, a posição da interface entre o núcleo parcialmente convertido e a camada de cinzas, podendo ser relacionado com o tempo total de processamento (t) através da Eq. (2.100).

$$\begin{aligned} \frac{k_1 \cdot \rho_c \cdot C_e \cdot t}{C_{s0}} = & 1 + \frac{\Phi^2}{6} \cdot (1 - \xi_m)^2 \cdot (1 + 2 \cdot \xi_m) + \\ & + \left[(1 - \xi_m) + \frac{D_e}{k_c \cdot r_z} \cdot \xi_m \right] \cdot [\Phi \cdot \xi_m \cdot \coth(\Phi \cdot \xi_m) - 1] + \frac{D_e}{k_c \cdot r_z} \cdot \frac{\Phi^2}{3} (1 - \xi_m^3) \end{aligned} \quad \text{Eq. (2.100)}$$

Ishida & Wen (1968) desenvolveram ainda este modelo para atender ao facto da camada de cinzas e o núcleo parcialmente convertido poderem apresentar difusividades efectivas diferentes. Com efeito, Remiarová et al. (2004) ao estudarem o processo de combustão numa partícula isolada de carbonizado (carvão desvolatilizado, $5 \leq r_c \leq 10$ mm), verificaram que a camada de cinzas apresenta-se substancialmente mais porosa que o núcleo parcialmente convertido ($\approx 0,7 \text{ m}_f^3 \cdot \text{m}_c^{-3}$), em resultado do alargamento do raio dos poros pela reacção química.

2.6.4.2 Modelo de núcleo não reagido

Este modelo é normalmente designado de *Shrinking Unreacted Core Model* e corresponde à situação em que a reacção química heterogénea acontece numa pequena espessura à periferia externa da partícula reactiva, podendo mesmo restringir-se à superfície externa da partícula (ou do núcleo não reagido), dependendo sobretudo da velocidade de reacção química. Assim, o modelo de núcleo não reagido pode ser visto como um caso limite do modelo homogéneo, na presença de velocidades de reacção química muito rápidas, e portanto, caracterizado por um módulo de Thiele muito grande. Nestas condições, a velocidade de conversão do sólido reactivo tende a ser limitada pelos fenómenos de transferência de massa (p.e. na camada de cinzas), já que a ocorrência de limitações ao nível da própria velocidade de reacção química (i.e. reacções menos rápidas) não é coerente com os pressupostos do modelo de núcleo não reagido.

Assim, o termo de reacção química da Eq. (2.79) deverá ser considerado antes ao nível das condições de fronteira (i.e. um fluxo imposto à periferia externa da partícula ou do núcleo não reagido), pelo que este modelo parte duma equação de balanço mássico formalmente idêntica à Eq. (2.50) (i.e. considerando apenas o transporte difusivo do gás reagente), com as condições de fronteira definidas na Eq. (2.101).

$$\text{C.F.} \left\{ \begin{array}{ll} r = r_c & D_e' \cdot \left(\frac{\partial C_c}{\partial r} \right) = \frac{k_1 \cdot r_c \cdot \rho_c}{3} \cdot C_c \\ r = r_z & D_e' \cdot \left(\frac{\partial C_c}{\partial r} \right) = k_c \cdot (C_e - C_c^S) \end{array} \right. \quad \text{Eq. (2.101)}$$

Salienta-se que nesta equação D_e' se refere à difusividade efectiva na camada de cinzas, podendo eventualmente ser considerada igual à difusividade efectiva da partícula original (D_e). Por outro lado, C_c representa a concentração do reagente gasoso na camada de cinzas e eventualmente numa pequena casca à periferia externa da partícula ou do núcleo não reagido. Nas condições da Eq. (2.101), a solução indicada por Froment

& Bischoff (1979) para o perfil de concentração do agente de gasificação vem dada pela Eq. (2.102).

$$\frac{C_c}{C_e} = \frac{\left(1 + \frac{D'_e \cdot 3}{k_l \cdot \rho_c \cdot r_c^2}\right) \cdot \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r}}{\left(1 + \frac{D'_e \cdot 3}{k_l \cdot \rho_c \cdot r_c^2}\right) \cdot \frac{1}{r_c} - \left(1 - \frac{D'_e}{k_c \cdot r_z}\right) \cdot \frac{1}{r_z}} \quad \text{Eq. (2.102)}$$

A Figura 2.12 apresenta perfis de concentração do agente de gasificação através da camada de cinzas (de espessura 1 mm) e numa pequena casca do núcleo não reagido, para o caso duma partícula com um raio inicial de 5 mm. Salienta-se o facto de para elevadas velocidades de reacção química a Eq. (2.102) prever que a gasificação da partícula aconteça apenas à superfície externa, com uma concentração local de reagente gasoso próxima de zero.

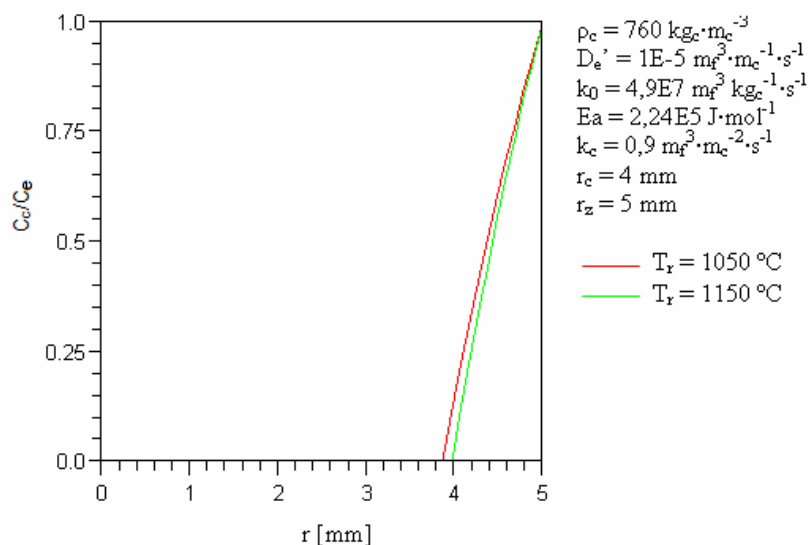


Figura 2.12 – Perfis de concentração dum agente gasoso de gasificação de carbonizados, através da camada de cinzas e numa pequena casca do núcleo não reagido.

No caso da reacção química heterogénea acontecer exclusivamente à superfície exterior do núcleo não reagido, o grau de conversão do sólido reactivo pode ser calculado directamente a partir da Eq. (2.103), desde que se possa estabelecer uma relação entre r_c (i.e. a localização da interface entre o núcleo não reagido e a camada de cinzas) e o tempo total de processamento (t). Com efeito, Froment & Bischoff (1979) apresentam uma metodologia de cálculo de r_c em função de t , cujos traços gerais são idênticos ao

caso do modelo homogéneo, mas considerando a Eq. 2.102 para perfil de concentração do reagente gasoso. A expressão final é apresentada na (Eq. 2.104).

$$X_s = 1 - \frac{m_s}{m_{s0}} = 1 - \xi_m^3 \quad \text{Eq. (2.103)}$$

$$t = \frac{r_z \cdot C_{s0}}{C_e} \cdot \left[\frac{1}{3} \cdot \left(\frac{1}{k_c} - \frac{r_z}{D_e} \right) \cdot X_s + \frac{r_z}{2 \cdot D_e} \cdot \left(1 - \frac{r_c^2}{r_z^2} \right) + \frac{3}{k_1 \cdot r_c \cdot \rho_c} \cdot \left(1 - \frac{r_c}{r_z} \right) \right] \quad \text{Eq. (2.104)}$$

2.6.4.3 Desenvolvimento de um modelo do tipo casca

Neste trabalho foi ainda pesquisada uma nova abordagem à modelização de reacções heterogéneas, que se baseia no conceito de ataque do agente gasoso de gasificação numa casca à periferia externa da partícula, com uma espessura especificada. Desta forma, apenas uma fracção conhecida da massa da partícula se encontra a participar na reacção química, correspondente à massa da casca reactiva, através da qual se estabelecem gradientes de concentração do gás reagente.

Esta abordagem surgiu em resultado dum conjunto de observações experimentais realizadas por Matos (1995), relativo à gasificação de carbonizados com NO num reactor de leito fluidizado borbulhante, à escala laboratorial. Nomeadamente, a análise das partículas de carbonizados parcialmente gasificadas por espectroscopia electrónica de varrimento (SEM), mostrou que a cerca de 930 °C a reacção química era confinada numa pequena camada periférica das partículas, não permitindo a presença de NO na matriz porosa localizada para além desta casca. De facto, independentemente das propriedades físicas das partículas (porosidade, área BET, etc.), a zona de ataque do gás reagente compreendia sempre os primeiros 10-30 µm da periferia das partículas, parecendo relacionar-se de alguma forma com a rugosidade da superfície externa. Nestas condições, a velocidade de reacção química mostrou uma dependência clara com o tamanho das partículas, em resultado da superfície externa executar um papel importante na reacção.

Embora os desenvolvimentos desta nova abordagem não tenham sido usados neste trabalho, no âmbito do estudo cinético da reacção do NO com o carbono de partículas de carbonizados, considerou-se conveniente documentá-los também nesta dissertação. Permanece contudo a intenção de explorar mais este conceito de reacções heterogéneas

confinadas numa casca, em particular o modelo apresentado neste ponto e um modelo de cálculo da espessura da casca em função das condições de reacção química.

A aplicação da Eq. (2.79) ao estudo da difusão dum gás reagente acompanhada de reacção química heterogénea nos poros da camada externa duma partícula, parte mais uma vez duma avaliação das condições de fronteira aplicáveis. Neste sentido, a integração da equação pode ser feita com as condições de fronteira definidas em $r = r_c$ por $C_c = C_c^S$ e em $r_c - L$ por (i) $C_c = 0$ ou (ii) $(dC_c/dr) = 0$, onde L designa a espessura da casca onde ocorre a reacção química. Com efeito, as condições de fronteira definidas em termos dum fluxo imposto nulo em $r_c - L$ representam apenas um caso particular do modelo homogéneo (ver ponto 2.6.4.1), para um valor determinado do módulo de Thiele. Assim, optou-se por pesquisar os resultados dum modelo de reacções heterogéneas definido em termos da Eq. (2.79) e das condições de fronteira definidas na Eq. (2.105).

$$\text{C.F.} \begin{cases} r = r_c & C_c = C_c^S \\ r = r_c - L & C_c = 0 \end{cases} \quad \text{Eq. (2.105)}$$

Nas circunstâncias apontadas, o perfil de concentração do reagente gasoso através da casca periférica duma partícula, com espessura L , vem dado pela Eq. (2.106),

$$\frac{C_c}{C_c^S} = \frac{r_c \cdot B}{A^2 - B^2} \cdot \left(\frac{\cosh(\alpha \cdot r_c) \cdot (A^2 - 1)}{r} - \frac{\sinh(\alpha \cdot r_c) \cdot (A^2 + 1)}{r} \right) \quad \text{Eq. (2.106)}$$

onde A é dado pela Eq. (2.107), B pela Eq. (2.108) e α pela Eq. (2.109).

$$A = \exp(\alpha \cdot (r_c - L)) \quad \text{Eq. (2.107)}$$

$$B = \exp(\alpha \cdot r_c) \quad \text{Eq. (2.108)}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{k_1 \cdot p_c}{D_e}} = \frac{\Phi}{r_c} \quad \text{Eq. (2.109)}$$

A Figura 2.13 mostra perfis de concentração do reagente gasoso na casca, para diferentes valores do módulo de Thiele da partícula, gerados a partir da Eq. (2.106). Foi curioso constatar que a forma do perfil de concentração é dependente da velocidade de reacção química heterogénea, sendo que para maiores velocidades o perfil apresenta um gradiente mais acentuado à periferia exterior da casca. Contudo, salienta-se que a Figura

2.13 é meramente exemplificativa do comportamento da Eq. (2.106), já que o conceito de gasificação confinada numa casca periférica pressupõe que a velocidade de reacção química é relativamente elevada, ou seja, que a espessura da casca é uma pequena fracção do raio da partícula. De facto, não faz sentido pensar-se numa casca com uma espessura idêntica ao raio da partícula, da mesma forma que não faz muito sentido aplicar o modelo núcleo não reagido no caso de reacções químicas menos rápidas.

Uma avaliação do comportamento da Eq. (2.106) para espessuras de casca da ordem de 50 μm (numa partícula de 5 mm) mostrou que o perfil de concentração tende a ser linear e sensivelmente independente do módulo de Thiele da partícula.

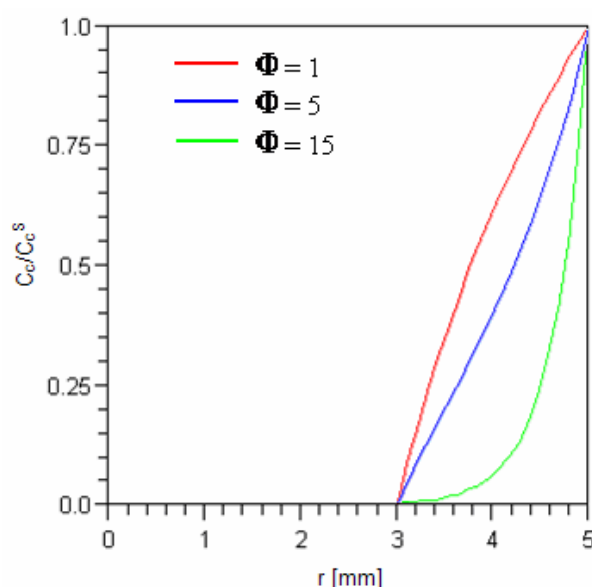


Figura 2.13 – Elucidação do comportamento da Eq. (2.106) para uma partícula de 5 mm com a reacção química heterogénea confinada numa casca de 2 mm.

Com base na equação de perfil de concentração (Eq. 2.106) é possível também desenvolver uma metodologia de cálculo do factor de eficiência no caso da reacção química decorrer numa casca à periferia da partícula (η_s). Para o efeito, faz-se uso do mesmo conceito apresentado a respeito do modelo Homogéneo (Eq. 2.86), mas neste caso aplicado ao volume da casca compreendida entre $[r_c - L; r_c]$ e cujo volume é V_s , tal como mostra a Eq. (2.110).

$$\eta_s = \frac{\int_0^{V_s} (-r_A)_c \cdot \rho_c \cdot dV_s}{\int_0^{V_s} k_1 \cdot C_c^S \cdot \rho_c \cdot dV_s} \quad \text{Eq. (2.110)}$$

Considerando uma troca de variável definida por $l = r_c - r$ (com $0 \leq l \leq L$) ao nível da Eq. (2.106) e atendendo às Eq. (2.111) e (2.112) para o volume da casca e sua derivada, respectivamente, pode-se deduzir uma nova expressão para η_s onde a espessura da casca é evidenciada (Eq. 2.113).

$$V_s = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot [r_c^3 - (r_c - l)^3] \quad \text{Eq. (2.111)}$$

$$dV_s = 4 \cdot \pi \cdot (r_c - l)^2 \cdot dl \quad \text{Eq. (2.112)}$$

$$\eta_s = \frac{3}{C_c^S \cdot [r_c^3 - (r_c - L)^3]} \cdot \int_0^L C_c \cdot (r_c - l)^2 \cdot dl \quad \text{Eq. (2.113)}$$

A dependência de η_s com o módulo de Thiele da partícula pode finalmente ser determinada através desta equação, bastando substituir C_c pela Eq. (2.106) e integrar para um determinado raio de partícula (r_c) e espessura de casca (L). Neste trabalho procedeu-se à integração numérica da Eq. (2.113), recorrendo ao *software* Maple®, no caso duma partícula de $4000 \mu\text{m}$ e considerando espessuras de casca entre 50 e $3000 \mu\text{m}$ (Figura 2.14).

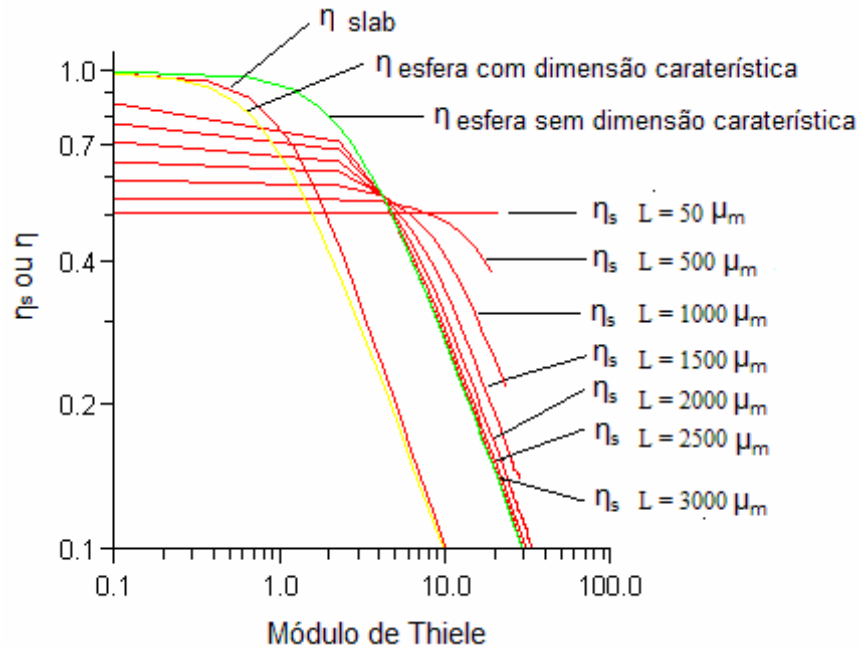


Figura 2.14 – Factor de eficiência para no caso da reacção química heterogénea a decorrer somente numa casca localizada à periferia exterior da partícula reactiva ($r_c = 4000 \mu\text{m}$).

A Figura 2.14 mostra que para espessuras de casca da ordem das dezenas de micrómetros, η_s é sensivelmente independente do módulo de Thiele da partícula ($\eta_s \approx 0,5$), o que está de acordo com o facto do perfil de concentração do reagente gasoso se ter mostrado, nestas condições, linear e também independente do módulo de Thiele. Quando a espessura da casca alcança a ordem de grandeza do raio da partícula, η_s tende a sobrepor-se ao factor de eficiência que caracteriza as condições de reacção química numa esfera (ver Eq. 2.87), sem ter em conta a respectiva dimensão característica ($r_c/3$), o que também é concordante. Com efeito, poderá ser pesquisada uma dimensão característica para uma casca à periferia duma partícula, dando origem a um módulo de Thiele para a casca directamente aplicável à Eq. (2.113), e cujos resultados se devem sobrepor ao factor de eficiência para uma esfera com dimensão característica (idêntico ao factor de eficiência para um *slab*). Para além disso, a dimensão característica duma casca deverá observar também uma equação análoga à Eq. (2.114), para o caso duma partícula reactiva (Kunni & Levenspiel, 1991).

$$\text{Dimensão característica} = \frac{\text{Volume da partícula}}{\text{Área externa da partícula}} \quad \text{Eq. (2.114)}$$

2.6.4.4 Comparação de modelos quanto à conversão do sólido reactivo

Para além da análise anterior sobre as principais especificidades do modelo homogéneo e do modelo de núcleo não reagido, nomeadamente em termos da velocidade de reacção química e da sua localização na partícula, interessa ainda analisar a forma como os pressupostos desses modelos se traduzem ao nível da velocidade de conversão do sólido reactivo.

A Figura 2.15 apresenta a evolução de X_s segundo o modelo homogéneo, evidenciando a tracejado o momento em que se forma a camada de cinzas à periferia externa da partícula, para diferentes velocidades de reacção química (i.e. diferentes valores do módulo de Thiele). Assim, as curvas de X_s apresentadas resultam da aplicação das Eq. (2.97) e (2.99), consoante se pretenda modelizar a conversão antes ou depois da formação da camada de cinzas (i.e. antes ou depois de t_e), respectivamente. Em primeira análise, é possível observar que quanto maior a velocidade de reacção química (i.e. mais acentuado o perfil de concentração do gás reagente no interior da partícula), mais rapidamente se forma a camada de cinzas. Para velocidades de reacção química pequenas, a formação duma camada de sólidos completamente convertidos à

periferia pode prolongar-se sensivelmente até ao momento da conversão completa do sólido reactivo (t_{∞}).

Por outro lado, maior velocidade de reacção química resulta naturalmente numa maior velocidade de conversão do sólido, sendo que as curvas apresentadas na Figura 2.15 tendem para um caso limite ditado por um módulo de Thiele infinito, coincidindo com a curva de X_s gerada através da Eq. (2.103), a qual é relativa ao modelo de núcleo não reagido (i.e. reacção química heterogénea muito rápida à superfície exterior).

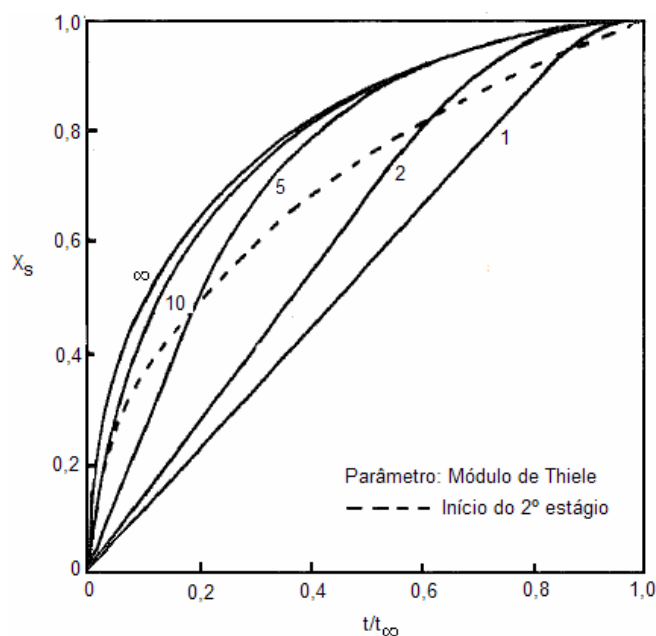


Figura 2.15 – Conversão do sólido reactivo em função da velocidade de reacção química heterogénea e do tempo total de gasificação, para o caso do modelo homogéneo (Fonte: adaptado de Ishida & Wen, 1968).

2.7 Integração dos trabalhos de modelação em diferentes escalas

Uma vez apresentados os principais modelos de transferência de massa e de reacção química heterogénea ao nível das partículas de carbonizados, localizadas na fase de emulsão dum leito fluidizado borbulhante, interessa agora esclarecer a sua articulação com o modelo analítico de leito fluidizado apresentado no ponto 2.4.6. Recorde-se que a finalidade destes modelos é “perseguir” a concentração do gás reagente desde o *bulk* da emulsão, passando pela camada limite, até ao interior das partícula reactivas, no sentido de se avaliar a velocidade intrínseca de reacção química heterogénea.

Uma vez que foi admitida a ausência de reacções heterogéneas na fase de bolha, há apenas que considerar a Eq. (2.36) para o processamento de gás reagente no leito fluidizado, a qual diz respeito à velocidade aparente de reacção química heterogénea na emulsão, sendo definida em termos das condições do ambiente reactivo local e, portanto, a uma determinada cota do reactor. Desta forma, é possível estimar uma velocidade média de reacção química para todo o leito, substituindo na Eq. (2.36) a expressão da concentração local do reagente gasoso na emulsão (Eq. 2.37) e executando a sua integração para toda a altura do leito expandido (H), tal como apresenta a Eq. (2.115),

$$\left(\overline{-R_A}\right) = \frac{1}{H} \cdot \int_0^H \omega_c \cdot K \cdot C_e \cdot dz \quad \text{Eq. (2.115)}$$

dando origem à Eq. (2.116), tal como mostrou Matos (1995),

$$\left(\overline{-R_A}\right) = \left\{ \frac{[1 - \beta \cdot \exp(-X)] \cdot \omega_c \cdot K}{1 - \beta \cdot \exp(-X) + \frac{\omega_c \cdot H \cdot K}{u}} \right\} \cdot C_0 = K_t \cdot C_0 \quad \text{Eq. (2.116)}$$

onde K_t é a constante global de reacção química heterogénea, referida à unidade de volume do leito fluidizado e baseada na concentração do gás reagente à entrada do reactor (C_0). Por outro lado, a velocidade média de reacção química no reactor pode também ser avaliada através dum balanço mássico ao equipamento, sendo directamente relacionada com o grau de conversão observado para o gás reagente entre a entrada e a saída do leito (Eq. 2.117), isto é, os únicos locais do reactor onde se realizam medidas experimentais de composição gasosa (escala IV).

$$\left(\overline{-R_A}\right) = -\frac{u}{H} \cdot (C_H - C_0) \quad \text{Eq. (2.117)}$$

Desenvolvendo a Eq. (2.116) em relação a K_t pode-se concluir que a constante global de reacção química é dada pela Eq. (2.118). Ainda, igualando as Eq. (2.117) e (2.116) e atendendo à Eq. (2.118) para K_t , é possível deduzir uma expressão para o cálculo da constante aparente de reacção química heterogénea (K) (Eq. 2.119), que inclui um termo relativo às condições de operação do reactor (nomeadamente em termos da conversão química alcançada) e outro relativo ao modelo de leito fluidizado considerado.

$$\frac{1}{K_t} = \frac{H}{u \cdot [1 - \beta \cdot \exp(X)]} + \frac{1}{K \cdot \omega_c} \quad \text{Eq. (2.118)}$$

$$\frac{1}{K \cdot \omega_c} = \frac{1}{\frac{u}{H} \cdot \left(1 - \frac{C_H}{C_0}\right)} - \frac{1}{\frac{u}{H} \cdot [1 - \beta \cdot \exp(-X)]} \quad \text{Eq. (2.119)}$$

Porém, para se determinar a constante cinética intrínseca de reacção química heterogénea de primeira ordem (k_1), é necessário relacioná-la com a constante cinética aparente (K) através dos modelos apresentados atrás sobre a transferência de massa na camada limite (Eq. 2.39) e a transferência de massa acompanhada de reacção química nas partículas de carbonizados (Eq. 2.88). De facto, tanto a velocidade de transporte de reagente gasoso na camada limite $(-R_A)_L$ como a velocidade média de reacção química nas partículas $(-R_A)_c$ concorrem para a velocidade aparente de reacção química heterogénea $(-R_A)$, pelo que Matos (1995) propôs ponderá-las através da Eq. (2.120).

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\eta \cdot k_1} + \frac{r_c \cdot \rho_c}{3 \cdot k_c} \quad \text{Eq. (2.120)}$$

Substituindo a Eq. (2.120) na Eq. (2.119) obtém-se finalmente uma relação entre os diferentes modelos seleccionados ao longo deste capítulo para o estudo de cinéticas de gasificação de carbonizados em leito fluidizado (Eq. 2.121). Esta expressão evidencia que a observação experimental, realizada durante o ensaio dum reactor químico heterogéneo em estado estacionário, não é mais do que a expressão dum conjunto de fenómenos que interagem entre si (transferência de massa ou reacção química) e que participam em série no processamento de materiais reagentes. Naturalmente, caso se tivesse considerado também uma camada de cinzas sobre as partículas reactivas, através da qual ocorre transporte difusivo de gás reagente, então deveria ser considerado na Eq. (2.121) outro termo relativo a esta limitação difusiva adicional.

$$\frac{1}{K_t} = \frac{H}{u \cdot \left(1 - \frac{C_H}{C_0}\right)} = \frac{1}{\omega_c \cdot \eta \cdot k_1} + \frac{r_c \cdot \rho_c}{\omega_c \cdot 3 \cdot k_c} + \frac{H}{u \cdot [1 - \beta \cdot \exp(-X)]} \quad \text{Eq. (2.121)}$$

A partir da Eq. (2.121) é então possível determinar $\eta \cdot k_1$, que pode ser entendido também como uma constante cinética aparente, na medida em que está relacionado com a velocidade média de reacção química heterogénea na partícula de carbonizado (ver Eq. 2.88). Com efeito, a velocidade intrínseca de reacção química (Eq. 2.77) é referida à concentração local do reagente gasoso nos poros da partícula (i.e. a concentração estimada através duma equação para o perfil de concentração), pelo que faz intervir

somente a constante cinética intrínseca k_1 , cujo valor se pretende calcular. Para o efeito é necessário recorrer ao modelo homogéneo de reacção química heterogénea, nomeadamente em termos da Eq. (2.87) para o factor de eficiência, e a um procedimento iterativo de ponto fixo (Figura 2.16).

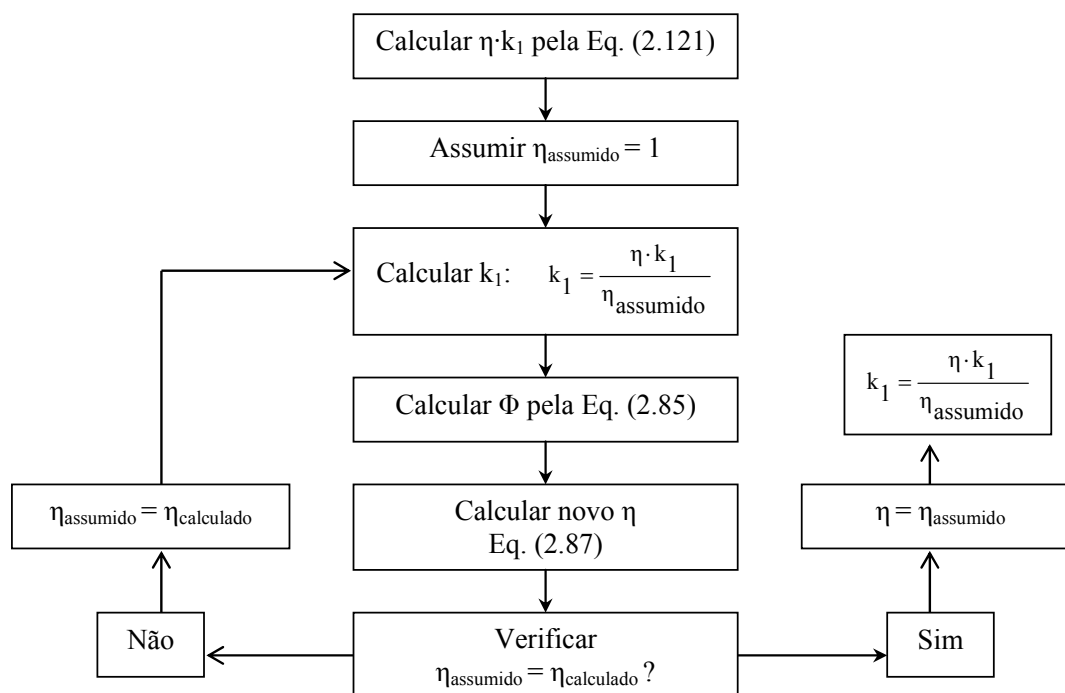


Figura 2.16 - Procedimento iterativo de ponto fixo destinado ao cálculo do factor de eficiência para o caso duma reacção heterogénea de primeira ordem.

Na Eq. (2.121) salienta-se ainda o facto de $1/K_t$, cujas unidades são $(m_r^3 \cdot s)/m_f^3$, poder ser entendido como a “resistência” global ao processamento do reagente gasoso no reactor de leito fluidizado. Deste modo, pode-se interpretar a conversão do reagente gasoso no reactor como um processo governado por três “resistências” em série: (i) a resistência associada à própria velocidade (média) de reacção química (R_1); (ii) a resistência à transferência de massa do gás reagente através da camada limite (R_2); e (iii) a resistência associada aos fenómenos de transferência de massa relacionados com o modelo de leito fluidizado considerado (i.e. os modelos de mistura considerados, o número de fases, etc.) (R_3). Estas “resistências” traduzem a capacidade de processamento/transporte do reagente gasoso nos diferentes níveis considerados, sendo que quanto maior “resistência” menor a capacidade de processamento/transporte.

No caso dos fenómenos que ocorrem no interior das partículas reactivas (escala I), a “resistência” depende quer da velocidade intrínseca de reacção química (avaliada por k_1) quer da capacidade de transporte difusivo do gás através da matriz porosa (avaliada por

η). Uma “resistência” grande significa que a capacidade de processamento do gás reagente pela reacção química tende a ser inferior à respectiva capacidade de transporte difusivo nos poros da partícula (i.e. não ocorrem perfis de concentração significativos no interior da partícula, ou seja, a velocidade média de reacção química é pequena); por sua vez, uma “resistência” pequena significa que a capacidade de transporte difusivo do gás reagente dificilmente consegue satisfazer as necessidades da reacção química (i.e. ocorrem perfis acentuados da concentração do reagente gasoso no interior da partícula, ou seja, a velocidade média de reacção é grande).

Na camada limite das partículas reactivas (escala II), a “resistência” refere-se apenas à capacidade de transporte (difusivo e convectivo) do reagente gasoso desde o *bulk* da emulsão até à superfície externa das partículas. Neste caso, uma “resistência” grande significa que a capacidade de transporte de massa é reduzida, o que pode originar um gradiente de concentração do reagente gasoso acentuado na camada limite.

De forma análoga, no que diz respeito aos fenómenos de transferência de massa associados à própria hidrodinâmica do reactor de leito fluidizado, a “resistência” está relacionada com a capacidade de transporte do reagente gasoso para os locais onde ele está a desaparecer, isto é, para a camada limite das partículas reactivas. Maior “resistência” significa menor capacidade de transporte de massa, o que se pode traduzir p.e. numa maior diferença entre a concentração do reagente gasoso nas bolhas e na emulsão do leito. A hidrodinâmica do leito fluidizado pode ainda influenciar o cálculo de parâmetros cinéticos intrínsecos em resultado do *backmixing* do gás na emulsão e da segregação de partículas reactivas no leito, principalmente para velocidades de fluidização mais baixas.

Assim, conclui-se que as condições de operação do reactor de leito fluidizado mais adequadas ao estudo de cinéticas de reacções heterogéneas, são as que permitem que a “resistência” associada à própria reacção química (acompanhada de transporte difusivo na matriz porosa da partícula) seja superior às restantes resistências. Efectivamente, nestas circunstâncias a reacção química heterogénea à superfície interna e externa das partículas é o passo controlador do processo de conversão química no reactor. Sem prejuízo disto, as condições de operação do reactor devem assegurar também boas condições de medida experimental, nomeadamente tendo em conta a sensibilidade das técnicas instrumentais utilizadas.

Capítulo 3 - Materiais e métodos

3.1 Introdução

Nos capítulos anteriores foi apresentado um conjunto de modelos destinados ao estudo de reacções heterogéneas a decorrer em reactores de leito fluidizado. Neste capítulo faz-se a apresentação dum conjunto de métodos de análise de dados experimentais relativos à gasificação de carbonizados com NO, originalmente obtidos por Matos (1995) num reactor de leito fluidizado à escala laboratorial desenvolvido para o efeito, e analisados aqui sob novas perspectivas. Fez-se ainda uso do trabalho de caracterização dos materiais reagentes e produtos levado a cabo por Matos (1995). Neste sentido, considerou-se adequado transpor para esta dissertação a informação experimental de base obtida por Matos (1995), a partir da qual foi realizada uma avaliação dos parâmetros cinéticos da reacção química do NO com carbonizados, a decorrer na emulsão do leito fluidizado, e das condições de reacção química heterogénea nas partículas reactivas, nomeadamente em termos da localização do ataque do reagente gasoso.

O conjunto de pesquisas realizadas no âmbito deste trabalho assentou sobretudo no desenvolvimento e implementação de modelos matemáticos específicos, compreendendo nomeadamente: (i) uma análise comparada dos principais modelos matemáticos de reacções químicas heterogéneas e apresentando alguns desenvolvimentos dum novo modelo de reacção heterogénea do tipo casca (ver Capítulo 2); (ii) o desenvolvimento de ferramentas e metodologias de estudo de distribuições de dimensões de poros de partículas porosas, a partir de análises por porosimetria de mercúrio, cujos resultados são directamente aplicáveis em modelos de cálculo da difusividade efectiva (*parallel-pore model* ou *random-pore model*, consoante o tipo de distribuição); (iii) o estudo das condições de transporte difusivo em estado transiente de NO no interior de partículas porosas, na ausência de reacção química ou de fenómenos de adsorção, evidenciando o efeito da temperatura e da estrutura física da matriz porosa ao nível do fluxo de difusão;

(iv) a análise de sensibilidade ao modelo homogéneo de reacção química heterogénea ao nível de partículas reactivas, no que diz respeito ao tamanho de partícula, ao coeficiente de difusividade efectiva e à constante cinética de reacção heterogénea de primeira ordem; (v) o desenvolvimento e implementação dum modelo de transferência de massa destinado ao cálculo da espessura da camada limite duma partícula de carbonizado a reagir na emulsão dum leito fluidizado, e à modelação do correspondente perfil de concentração do reagente gasoso; (vi) a implementação dum modelo de reacções de gasificação de carbonizados com NO em leito fluidizado, destinado ao cálculo da constante cinética de reacção heterogénea de primeira ordem (k_1) e à avaliação dos fenómenos de transferência de massa ao nível do reactor, ao nível da camada limite das partículas reactivas e ao nível das próprias partículas de carbonizados; e (vii) a análise crítica do efeito do tamanho de partículas ao nível da velocidade de reacção química, da localização do ataque do reagente gasoso, e da fracção da área total das partículas que se mostra activa, assim como o estudo do comportamento da constante cinética em relação à temperatura.

Assim, pretende-se neste capítulo apresentar em concreto os sólidos reactivos ensaiados (i.e. os carbonizados) e as suas principais características físico-químicas, algumas análises físico-químicas realizadas a partículas de carbonizados parcialmente gasificadas, o sistema reactivo ensaiado Matos (1995) e as condições experimentais, os recursos de software utilizados e uma breve apresentação dos programas desenvolvidos.

3.2 *Materiais reagentes*

3.2.1 *Reagente gasoso*

O reagente gasoso de gasificação de carbonizados considerado neste trabalho foi o óxido nítrico (NO), o qual era admitido ao reactor de leito fluidizado na forma duma mistura gasosa constituída por NO e Argon, o qual servia de gás de arraste. A concentração de NO nesta corrente gasosa era bastante baixa, da ordem de 2000 ppmv.

3.2.2 Carbonizados

Neste ponto apresenta-se uma breve descrição das características dos carbonizados ensaiados por Matos (1995), em termos das especificidades físicas que se manifestam ao nível das condições de transporte do gás reagente e de reacção química heterogénea (granulometria, esfericidade, massa volúmica, porosidade, área superficial específica, dimensão de poros), da morfologia da superfície (análise SEM) e da abundância de elementos específicos à superfície (análise XPS). A descrição detalhada das técnicas laboratoriais e instrumentais utilizadas para a realização das referidas análises, assim como outras informações adicionais (p.e. análise elementar), podem ser consultadas em Matos (1995), tendo sido apenas filtrada para esta dissertação a informação essencial às pesquisas realizadas (salienta-se que em alguns casos a informação experimental seleccionada resulta já dum tratamento prévio realizado por Matos (1995)).

Os carbonizados foram preparados a partir de carvões através dum procedimento de secagem e desvolatilização num reactor tubular aquecido, em ambiente de azoto, tendo sido posteriormente arrefecidos e armazenados em contentores plásticos herméticos até ao momento do ensaio no reactor de leito fluidizado. Os carvões utilizados foram uma antracite (P0), um carvão activado (A1), um carvão vegetal (M2) e uma grafite (G5)⁷.

3.2.2.1 Granulometrias e diâmetros médios

A caracterização da abundância das partículas reactivas por tamanhos foi realizada através de crivagem a seco duma massa conhecida de carvão (foi considerado que a distribuição de tamanhos do carbonizado era igual à do carvão original), tendo sido representada em termos da frequência de ocorrência em massa em 12 classes granulométricas (de 90 até 5600 μm). A partir desta informação foi seleccionada a função densidade de ocorrência que melhor se adequa à distribuição experimental de tamanhos de cada carvão (neste caso os resultados apontaram para a distribuição raiz-quadrada), a partir da qual foram determinados os diâmetros representativos (d_{20} e d_{30}) de cada classe granulométrica (Matos, 1995).

A Tabela 3.1 apresenta as granulometrias dos carbonizados usadas nos ensaios experimentais de gasificação com NO e respectivos diâmetros representativos da área (d_{20}) e do volume (d_{30}), e ainda o diâmetro equivalente (r_c) (ver Eq. 2.65). Para o efeito é necessário conhecer-se a esfericidade das partículas de carbonizados (ϕ_c), a qual traduz

⁷ A designação dos respectivos carbonizados realiza-se através da letra “D” após a referência do carvão original (p.e. M2D é o carbonizado obtido por desvolatilização do carvão M2).

a relação entre a superfície duma esfera e a superfície duma partícula com o mesmo volume, estando de alguma forma dependente dos métodos de trituração aplicados aos materiais. Neste trabalho a esfericidade das partículas reactivas foi considerada igual a 0,63 de acordo com Kunni & Levenspiel (1991) e Bernardo et al. (1997).

Tabela 3.1 – Granulometrias dos carbonizados ensaiados no reator de leito fluidizado laboratorial e respectivos diâmetros médios representativos (valores em μm) (Fonte: Matos, 1995).

	M2			P0			G5			A1		
Granulometria	d_{20}	d_{30}	r_c	d_{20}	d_{30}	r_c	d_{20}	d_{30}	r_c	d_{20}	d_{30}	r_c
125-180	148,8	149,6	47,6	148,8	149,6	47,6	148,8	149,6	47,6	149,1	149,9	47,7
250-355	297,3	298,8	95,1	295,4	296,8	94,4	295,8	297,2	94,5	296,3	297,7	94,7
500-710	590,0	592,9	188,6	587,5	590,3	187,7	589,9	592,8	188,6	589,9	592,8	188,6
1000-1400	1148,4	1153,0	366,1	1151,6	1156,5	367,4	1162,4	1167,5	371,0	1157,7	1162,8	369,5
2000-2800	2201,7	2208,3	699,8	2234,6	2242,5	711,4	2275,9	2285,2	725,7	2248,9	2257,3	716,4

3.2.2.2 Distribuição de dimensões de poros

Neste trabalho o estudo das propriedades dos poros das partículas foi realizado a partir dos resultados da análise dos carbonizados por porosimetria de Mercúrio, os quais consistem num registo que relaciona o volume de mercúrio acumulado nos poros (V_g) com o respectivo raio de poro (r_0) (Figura 3.1). Salienta-se que esta técnica não permite desvendar a estrutura das partículas para diâmetros de poro inferiores a cerca de 50 nm, cujo estudo requer a utilização de outra técnica experimental envolvendo medidas de adsorção/desorção de azoto nas partículas (Smith, 1981; Remiarová et al., 2004).

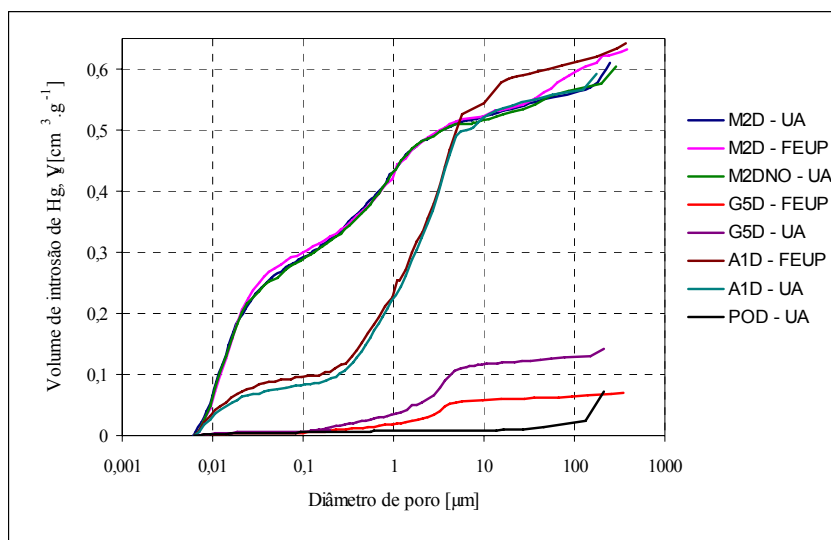


Figura 3.1 – Porosimetria de mercúrio aos carbonizados ($1400 < d_c < 2000 \mu\text{m}$). (UA – análise na Universidade de Aveiro; FEUP – análise na Universidade do Porto) (Fonte: Matos, 1995).

A análise do declive das curvas de distribuição acumulada aponta para distribuições bimodais nos carbonizados M2D e A1D e distribuições unimodais nos carbonizados P0D e G5D. Por outro lado, os declives acentuados nas partes finais das curvas (i.e. limite superior do diâmetro de poros) parecem estar relacionados com os espaços inter-partículas das amostras analisadas (Lowell & Shields, 1984), sobretudo no caso da antracite P0 cujas observações por SEM mostram uma estrutura muito compacta com muito poucos poros à superfície exterior, da ordem de 1 a 5 μm .

Atendendo a estes aspectos a aplicação das Eq. (2.67) ou (2.69) aos resultados experimentais por porosimetria de mercúrio (mediante a utilização do programa Poros.mox desenvolvido para o efeito) permitiu caracterizar a estrutura da matriz porosa das partículas de acordo com a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Caracterização da estrutura da matriz porosa das partículas de carbonizados a partir de análises por porosimetria de Mercúrio.

Modelo de distribuição de poros	Carbonizado Laboratório	M2D		POD	G5D		A1D	
		DEQ-FEUP	DECV-UA	DECV-UA	DEQ-FEUP	DECV-UA	DEQ-FEUP	DECV-UA
Unimodal	d_0 [μm] ⁽¹⁾	6,93	4,04	3,05 ⁽¹⁾	4,07	3,51	4,29	3,65
Bimodal ⁽⁴⁾	0 a $(V_g)_{\min}$ [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	0,326	0,329	⁽²⁾	⁽²⁾	⁽²⁾	0,0831	0,0955
	$(d_0)_u$ [μm]	0,029	0,034	⁽²⁾	⁽²⁾	⁽²⁾	0,0152	0,0144
	$(V_g)_{\min}$ a $(V_g)_{\max}$ [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	0,306	0,282	⁽²⁾	⁽²⁾	⁽²⁾	0,5083	0,5469
	$(d_0)_M$ [μm]	15,01	9,47	⁽²⁾	⁽²⁾	⁽²⁾	5,05	4,26

⁽¹⁾ Não se observa de um modo evidente a existência dum raio de poro mais provável, isto é, uma região de declive mais acentuado na curva de distribuição acumulada; talvez seja conveniente esclarecer a estrutura da partícula em termos de mesoporos e microporos (técnica experimental usando medida de adsorção/desorção de azoto);

⁽²⁾ Não aplicável por se observar uma distribuição unimodal;

⁽³⁾ Cálculo a partir da Eq. (2.68) e aplicável ao *Parallel-pore Model* para a difusividade efectiva (Eq. 2.72);

⁽⁴⁾ Os resultados desta análise são aplicáveis ao *Random-pore Model* para a difusividade efectiva (Eq. 2.75).

3.2.2.3 Porosidade, massa volúmica e área superficial

A determinação da massa volúmica das partículas de carbonizados (aparente e verdadeira) foi realizada através duma técnica laboratorial de picnometria, usando água líquida como fluido de deslocamento do gás que preenche a porosidade acessível das partículas (Matos, 1995). A porosidade das partículas pode ser directamente determinada a partir das correspondentes massas volúmicas aparente e verdadeira (Eq. 2.63) (Tabela 3.3).

A determinação experimental da área superficial específica baseou-se na teoria BET, através duma técnica que permite avaliar a quantidade de azoto adsorvido à superfície interna e externa duma massa conhecida de partículas, admitindo que a quantidade de gás adsorvido no sólido está em equilíbrio com a concentração no ambiente gasoso

envolvente (i.e. admitindo uma relação de equilíbrio dada por uma isotérmica de adsorção) e que o gás se estabelece em camada monomolecular à superfície do sólido. A Tabela 3.3. resume os resultados experimentais relativos à área superficial dos carbonizados.

Na sequência do que foi dito no ponto 2.6.1, pode-se questionar a representatividade desta medida experimental da área superficial dado que faz intervir a secção transversal das moléculas do adsorvato. Assim, poderá entender-se a área superficial duma partícula como uma representação das condições particulares da medida experimental, sobretudo em termos da dimensão da molécula usada e da dimensão fractal da superfície do sólido, sendo que a interpretação destes aspectos fenomenológicos deve ser cuidadosa nomeadamente no caso de partículas carbonáceas.

Tabela 3.3 – Porosidade, massas volúmicas e área específica superficial das partículas de carbonizados (Fonte: Matos, 1995).

Carbonizado	M2D	POD	G5D	A1D
Massa volúmica aparente [$\text{kg}_c \cdot \text{m}_c^{-3}$]	763	1653	1555	610
Massa volúmica verdadeira [$\text{kg}_c \cdot \text{m}_c^{-3}$]	1853	1800	1960	1876
Porosidade [%]	58,8	8,2	20,7	67,5
Área específica superficial (BET) [$\text{m}_c^2 \cdot \text{g}_c^{-1}$]	11	<0,01	0,89	2530

3.2.2.4 Morfologia da superfície e composição elementar superficial

A morfologia da superfície das partículas de carbonizados (i.e. a aparência exterior do sólido) pode ser esclarecida por microscopia electrónica de varrimento (SEM). Neste trabalho, usou-se este tipo de análise com o objectivo de estudar a localização da reacção do NO com a superfície das partículas de carbonizado, e nomeadamente de averiguar as condições de acessibilidade do gás reagente ao interior dessas partículas. Para o efeito, foram submetidas a análise SEM quer partículas intactas dos carbonizados originais, quer partículas que haviam sido sujeitas a reacção com NO e posteriormente sujeitas a corte perpendicular à superfície, tendo em vista avaliar a profundidade a que a reacção com o NO havia decorrido.

Por outro lado, a análise das partículas por espectroscopia de fotoelectrões (XPS) permite identificar os principais elementos químicos presentes na superfície, bem como o ambiente de ligações químicas, e teve como objectivo complementar os resultados das análises SEM. De facto, uma vez determinada a composição das superfícies interna (i.e. a superfície duma partícula em corte) e externa dos carbonizados originais, é possível

averiguar a penetração do NO nas partículas dado que as superfícies atacadas deverão mostrar-se enriquecidas nos elementos que constituem o gás reagente (neste caso, azoto e oxigénio).

As Figura 3.2 e 3.3 apresentam os resultados das análises SEM e XPS efectuadas a partículas do carbonizado M2D não gasificado e gasificado com NO a cerca de 930 °C ($C_0 \approx 5000$ ppmv de NO em Argon; partículas com dimensões de 1400 a 2000 μm). A informação relativa aos restantes materiais pode ser consultada na referência original.

Na Figura 3.2 é possível constatar que somente a superfície exterior da partícula reactiva (i.e. uma fina casca à periferia da partícula) evidência o ataque do NO, sendo bastante evidente a gasificação da matriz sólida e o colapso de alguns poros adjacentes. Por outro lado, na Figura 3.3 observa-se que a composição superficial do interior duma partícula de M2D gasificada com NO é manifestamente igual à do interior duma partícula do carbonizado original; porém, a superfície exterior da partícula gasificada denota a presença de azoto, oxigénio e cinzas (p.e. potássio, cálcio, flúor, etc.), sugerindo mais uma vez que a reacção heterogénea do NO com os carbonizados é confinada numa casca à periferia exterior das partículas. Este comportamento foi observado em todos os carbonizados, sendo indicativo de que a porosidade e a reactividade das partículas têm um efeito reduzido nas condições de reacção heterogénea nas partículas (Matos, 1995).

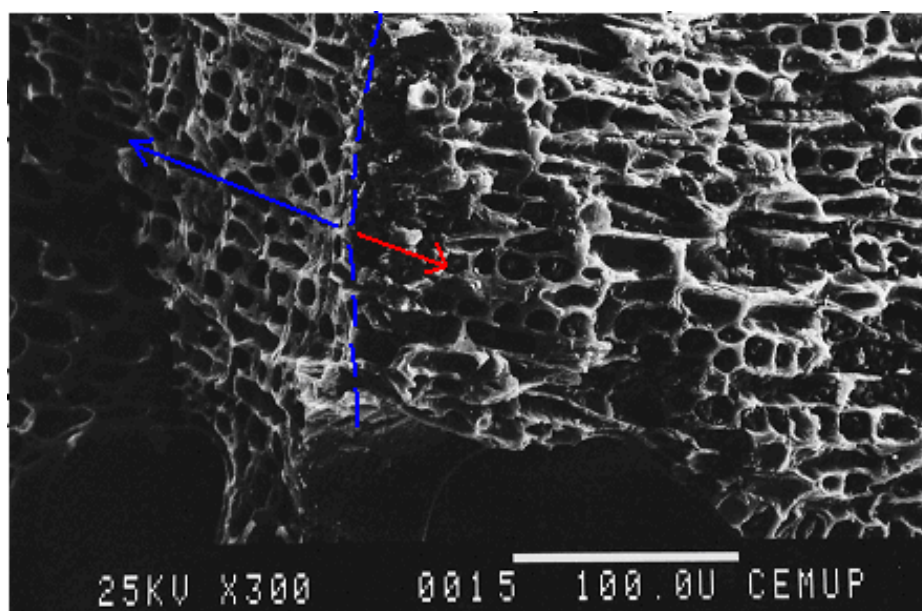


Figura 3.2 – Aspecto da superfície exterior e interior (em corte) duma partícula de M2D atacada com NO a cerca de 930 °C no leito fluidizado laboratorial (linha a tracejado azul evidência a profundidade do ataque do NO, de cerca de 30 μm) (Fonte: Matos, 1995).

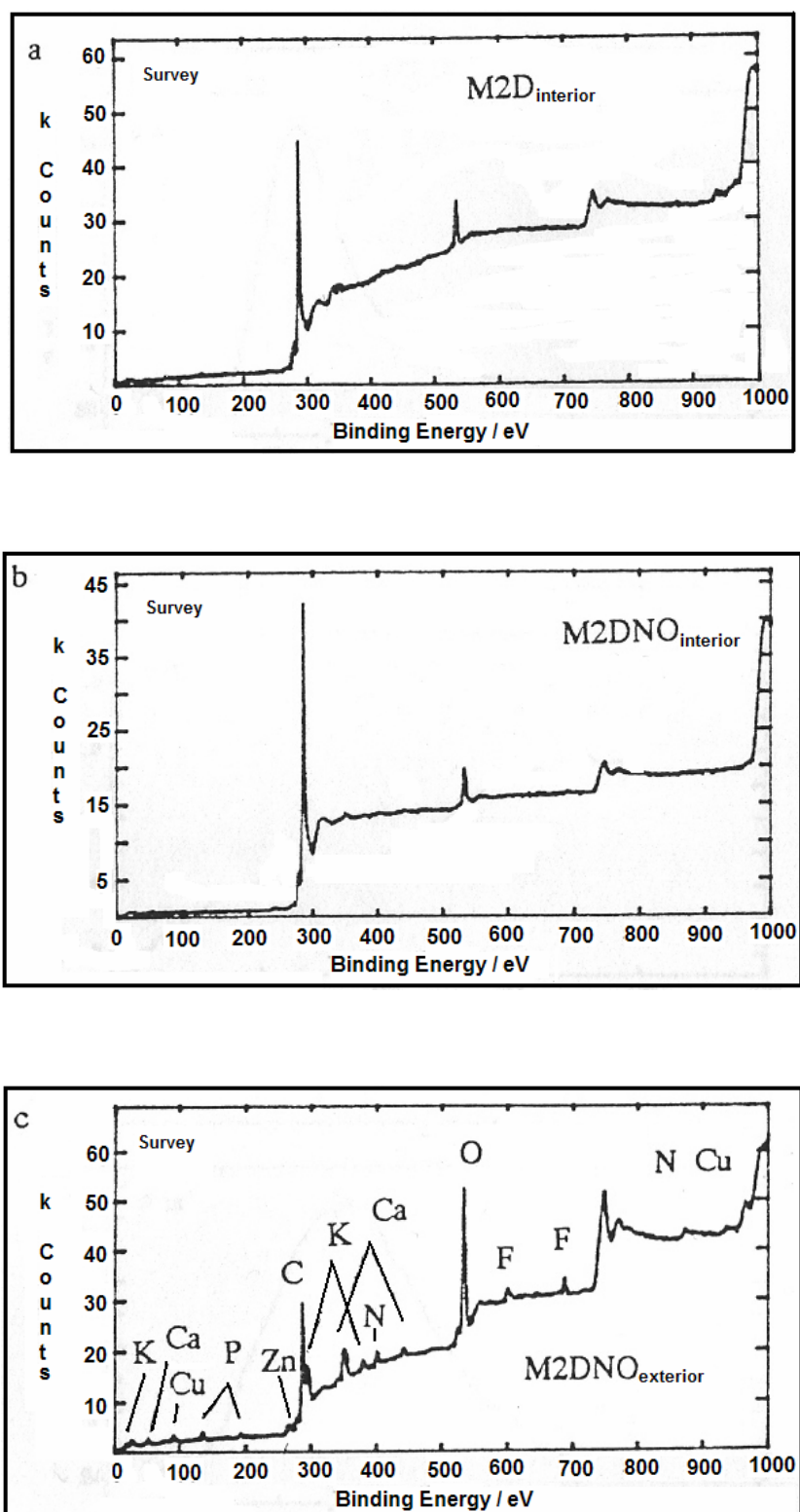


Figura 3.3 – Espectros de energias XPS (*survey*) (a) da superfície interior de M2D, (b) da superfície interior de M2DNO, e (c) da superfície exterior de M2DNO (Fonte: Matos, 1995).

3.3 *Metodologia de ensaio laboratorial*

Ao longo do Capítulo 2 foi apresentado em pormenor um modelo de reacção química heterogénea de primeira ordem a decorrer na fase de emulsão dum leito fluidizado borbulhante, na qual intervêm sólidos carbonizados e um agente gasoso de gasificação. A aplicação deste modelo ao estudo da cinética da redução heterogénea do NO com carbonizados requer, para além da identificação e caracterização dos materiais reagentes (ver ponto 3.2), a caracterização das condições de operação adoptadas para o ensaio do reactor (p.e. temperatura, caudal de gás, etc.) e a identificação de algumas das suas características (p.e. massa do leito, configuração da placa de distribuição de gás, etc.). Para além disto, é importante apresentar a estratégia de ensaio experimental seguida por Matos (1995) com o objectivo de assegurar a validade de algumas simplificações admitidas para modelo matemático proposto (p.e. assumiu-se que o reactor se encontra em estado estacionário).

O presente ponto visa esclarecer estes aspectos da realização experimental.

3.3.1 *Reactor laboratorial de leito fluidizado borbulhante*

O reactor laboratorial de leito fluidizado faz parte dum sistema reactivo instalado no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, desenvolvido e operacionalizado por Matos (1995), que inclui também um conjunto de órgãos acessórios destinado ao controlo e monitorização da operação do reactor. A infra-estrutura experimental compreende: (i) o reactor heterogéneo; (ii) uma unidade de alimentação de gás (que permite preparar e controlar a admissão da mistura gasosa reagente ao reactor); (iii) uma unidade de exaustão (destinada à descarga controlada de gases e calor para a atmosfera); (iv) uma unidade de aquecimento do reactor (com o objectivo de manter a temperatura do ambiente reactivo em patamares preestabelecidos); (v) os sensores de pressão e temperatura; (vi) um sistema de amostragem e análise gasosa (que permitem monitorizar a composição gasosa na região do reactor localizada imediatamente acima do leito fluidizado); e (vii) um sistema de aquisição de dados e controlo automáticos. Neste ponto apresenta-se apenas uma breve descrição do reactor, com destaque para as medidas utilizadas nas pesquisas realizadas no âmbito deste trabalho, aconselhando-se a consulta de Matos (1995) para uma descrição detalhada da infra-estrutura experimental.

A câmara de reacção do reactor laboratorial consiste num tubo de quartzo com 40 cm de altura útil e 5 cm de diâmetro interno ($A_r = 19,635E^{-4} \text{ m}^2$), assente numa placa

de distribuição de gás e tapado por uma placa superior, que permite aceder ao ambiente de reacção através de sondas específicas (monitorização da composição gasosa, temperatura e pressão), carregar o reactor com o material do enchimento e os sólidos reactivos, e encaminhar o efluente gasoso para a unidade de exaustão. A placa de distribuição apresenta 12 injectores ($A_0 = 1,6363E^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{injector}^{-1}$) que direccionam o fluxo do gás de fluidização (i.e. a mistura gasosa reagente) no sentido do escoamento, tendo-se revelado adequada à operação do leito em regime borbulhante para caudais de gás da ordem de $2,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ (PTN) (Matos, 1995).

O leito do reactor tinha uma massa de 135 g e era constituído por partículas de quartzo ($\rho_p = 2650 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) com granulometria compreendida entre 125 e 180 μm (representada por um diâmetro médio de Sauter de 150 μm) e com esfericidade da ordem de 0,67 (Kunni & Levenspiel, 1991, Matos, 1995). Sob o ponto de vista da fracção de vazios do leito às condições de mínima fluidização, Kunni & Levenspiel (1991) apontam um valor da ordem de 0,55 para leitos de partículas deste género, o qual foi adoptado neste trabalho.

A Figura 3.4 apresenta os principais componentes do sistema reactivo utilizado por Matos (1995), incluindo a sua articulação. A Tabela 3.4 resume os parâmetros do reactor de leito fluidizado usados no modelo matemático apresentado no Capítulo 2.

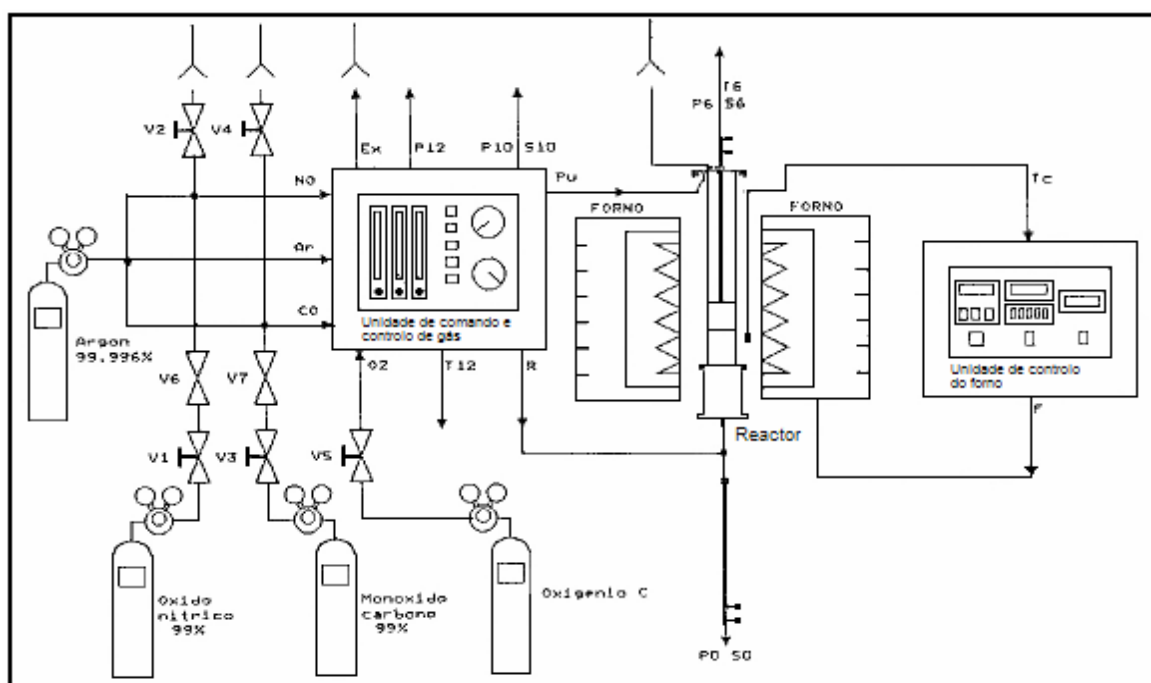


Figura 3.4 – Sistema reactivo incluindo o reactor laboratorial de leito fluidizado usado por Matos (1995) para a realização de medidas experimentais relativas à redução heterogénea do NO com partículas de carbonizados (Fonte: adaptado de Matos, 1995).

Tabela 3.4 – Características e propriedades do enchimento e do reactor de leito fluidizado laboratorial.

Variável	A_r	A_0	m_p	ρ_p	d_p	Φ_p	ϵ_{mf}
Unidades	m_r^2	$m_r^2 \cdot \text{injector}^{-1}$	kg_p	$\text{kg}_p \cdot m_p^{-3}$	m_p	--	$m_f^3 \cdot m_e^{-3}$
Valor	1,9635E-03	1,6363E-04	0,135	2650	1,50E-04	0,67	0,55

3.3.2 Condições de ensaio experimental

O reactor laboratorial foi operado por cargas, sendo adicionada ao leito fluidizado uma massa conhecida de partículas de carbonizados, compreendida entre 0,5 e 2 g consoante o caso, e à temperatura desejada para o ensaio. O leito era fluidizado com uma mistura gasosa com cerca de 2000 ppmv de NO em Argon, preparada com recurso a rotâmetros calibrados (pertencentes à unidade de alimentação de gás) e admitida ao leito com um caudal de cerca $2,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ (PTN), através dos injectores da placa de distribuição. Os ensaios de gasificação de carbonizados decorreram a temperatura constante, tendo sido seleccionados vários patamares compreendidos entre 575 e 930 °C, com o objectivo de avaliar o efeito da temperatura sobre as condições de reacção química nas partículas reactivas e o comportamento da constante cinética de primeira ordem (k_1). As condições específicas de cada ensaio são apresentadas no ponto 4.4.1, juntamente com os respectivos resultados experimentais.

Sob o ponto de vista da metodologia adoptada para operacionalização do reactor com vista a assegurar a aplicabilidade do modelo matemático apresentado no Capítulo 2, destacam-se os seguintes aspectos:

- A operação do reactor laboratorial de leito fluidizado em estado estacionário era admitida apenas num curto período de tempo após o início dos ensaios experimentais, isto é, o início do contacto entre os reagentes. De facto, a utilização duma concentração baixa de NO permitia que os sólidos reactivos fossem gasificados lentamente, pelo que a sua massa podia ser considerada constante nesse período. Com efeito, o registo da concentração de NO à saída do reactor permitia delimitar um período inicial de operação estacionária, suficientemente curto para que a massa de carbonizado no leito pudesse ser considerada igual à massa de partículas adicionada, durante o qual eram realizadas as medidas experimentais com interesse.

Nestas condições, pode-se fazer uso do modelo analítico de leito fluidizado em estado estacionário, apresentado no ponto 2.4.6, para estimar as concentrações *bulk* do NO nas bolhas e na emulsão. Contudo, a utilização dum modelo de reacção química heterogénea estabelecido a partir da equação da continuidade em estado estacionário (Eq. 2.79) (i.e. o

modelo homogéneo), não resulta de considerações sobre o tipo de operação do reactor e antes se relaciona com aspectos fenomenológicos ao nível da própria partícula reactiva (ver ponto 2.6.2). Repare-se que num reactor contínuo e estacionário as partículas reactivas reduzem de tamanho.

- A utilização duma concentração baixa de NO permitia ainda considerar o leito fluidizado isotérmico, com as partículas de carbonizados sensivelmente à temperatura do escoamento gasoso envolvente (e das partículas inertes que constituem o leito), na medida em que limitava a velocidade de reacção química heterogénea (caso contrário, seria necessário aplicar também um balanço de energia ao reactor). Para além disso, na presença de reacções químicas menos rápidas a transferência de massa entre as bolhas e a emulsão torna-se menos importante. Por último, uma concentração baixa do gás reagente permite considerar válido o modelo mais simples de difusão equimolecular.
- A realização das medidas experimentais num curto período de tempo após o início do contacto entre os reagentes permitia ainda considerar constantes o raio das partículas reactivas e a porosidade (i.e. iguais aos valores iniciais), os quais influenciam as condições de transferência de massa na camada limite e no interior das partículas. Para além disso, este procedimento reduzia a possibilidade de se estabelecer uma camada de cinzas à superfície exterior.
- O caudal de gás de fluidização era regulado para um valor superior ao requerido para o funcionamento do sistema de amostragem e análise gasosa ($\approx 1,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ PTN), que fosse adequado para o estabelecimento dum leito borbulhante e que limitasse tanto quanto possível a elutriação de partículas (este fenómeno não foi considerado no modelo matemático, embora tenha sido avaliada a sua importância).

3.4 Recursos de software e programas desenvolvidos

Grande parte das pesquisas realizadas no âmbito deste trabalho estão relacionadas com a avaliação e implementação de modelos específicos (p.e. modelos de transferência de massa na camada limite de partículas, modelos de reacção química heterogénea, modelo de reactor de leito fluidizado, etc.) e foram realizadas com o auxílio de *software* especializado, nomeadamente:

- o MS Excel (<http://office.microsoft.com>) foi usado para o tratamento numérico de dados diversos (p.e. o tratamento de resultados numéricos obtidos com outros *software*); a construção de pequenos programas destinados ao controlo e validação de resultados de outros programas mais complexos; a implementação dum modelo de optimização da

área interna de partículas baseado num procedimento de minimização de desvios quadrados; e a edição de gráficos;

- o ExtendTM (www.imagethatinc.com) foi usado para a construção dum programa de integração numérica destinado ao estudo de distribuições de dimensão de poros (i.e. cálculo de valores médios de diâmetro de poros), a partir dum ficheiro contendo os valores V_g vs r_0 ;
- o Maple (www.maplesoft.com) foi usado na determinação de soluções de equações diferenciais a partir do conhecimento das respectivas condições de fronteira, tendo sido aplicado no desenvolvimento dum modelo para o perfil de concentração dum gás na camada limite de partículas (ver 2.5.2, Eq. 2.55) e do modelo de reacções heterogéneas do tipo casca (ver 2.6.4.3); e na representação gráfica das equações de perfil de concentração dum gás no interior de partículas, na ausência de reacção química e em estado transiente (ver 2.6.3);
- o Matlab (www.mathworks.com) foi usado para a resolução numérica de algumas equações diferenciais, tendo servido também para o desenvolvimento do modelo de reacções heterogéneas do tipo casca (ver 2.6.4.3);
- o Fortran90 (www.digital.com/fortran) foi usado para a construção dum programa utilitário destinado a realizar análises de sensibilidade a modelos de perfis de concentração, na camada limite de partículas e também no seu interior, na presença de reacção química heterogénea; e para a implementação dum modelo destinado ao cálculo da constante intrínseca de reacção química heterogénea de primeira ordem (k_1) relativa à redução do NO à superfície de partículas de carbonizados localizadas num leito fluidizado borbulhante (ver apresentação detalhada do modelo no Capítulo 2). O correspondente programa chama-se CLFlab.f90 (versão 5) (ver exemplo de execução no Anexo II).

Este programa CLFlab.f90 começa por aceder a vários ficheiros que guardam variáveis e parâmetros relacionados com as características dos reagentes e do reactor, as condições de ensaio experimental e os resultados experimentais. De seguida realiza um conjunto de cálculos relacionados com a hidrodinâmica do leito fluidizado (diâmetro de bolhas, altura do leito, etc.), culminando com a determinação de $\eta \cdot k_1$ e das resistências à transferência de massa apresentadas na Eq. (2.121) (todos os resultados dos cálculos são apresentados ao operador, em unidades SI). O operador é então convidado a seleccionar um modelo para o cálculo da difusividade efectiva do NO nas partículas de carbonizados, possibilitando desta forma calcular η e k_1 (ver Figura 2.16). Posteriormente o programa traça o perfil de concentração do NO na camada limite das partículas e no seu interior.

Para além disto, o programa CLFlab.f90 oferece a possibilidade de traçar perfis de concentração do reagente gasoso no interior de partículas reactivas, a partir do conhecimento das condições de operação do reactor e dos parâmetros da Equação de Arrhenius relativos a uma dada reacção química heterogénea de primeira ordem.

O programa CLFlab.f90 utiliza duas subrotinas desenvolvidas por Matos (1995), destinadas ao cálculo da difusividade molecular dum gás numa mistura gasosa de composição conhecida (Difusi.f90) e da correspondente viscosidade dinâmica da mistura (Visdin.f90).

Capítulo 4 - Apresentação e discussão dos resultados

4.1 *Análise de sensibilidade ao modelo homogéneo*

Tal como referido no Capítulo 2 (ver ponto 2.6.4.3), a propósito do trabalho relativo ao desenvolvimento dum modelo de reacções heterogéneas do tipo casca, Matos (1995) observou que a redução heterogénea do NO à superfície de partículas de carbonizados (1400-2000 μm), num rector laboratorial de leito fluidizado, era confinada numa fina camada à periferia externa das partículas, compreendendo os primeiros 10-30 μm . De facto, a análise por SEM de partículas de carbonizados parcialmente gasificadas com NO (≈ 2000 ppmv em Argon), a cerca de 930 $^{\circ}\text{C}$, sugeriu que o comportamento da reacção química podia ser considerado independente do material ensaiado, por exemplo, em termos da dimensão de poros e da porosidade (Matos, 1995).

Matos (1995) aplicou também um modelo analítico de reacção heterogénea em leito fluidizado aos resultados experimentais relativos à gasificação de carbonizados com NO, no sentido de estudar as condições de reacção química ao nível das partículas reactivas. A estrutura deste modelo é formalmente idêntica à do modelo apresentado no Capítulo 2 para a avaliação da constante intrínseca de reacção química heterogénea (ver p.e. Eq. 2.121), que se baseou essencialmente nos trabalhos de Matos (1995). De facto, a análise dos resultados de Matos (1995), relativos aos parâmetros cinéticos da reacção química em estudo, mostrou que o factor de eficiência é próximo da unidade em todos os ensaios experimentais realizados, a despeito da temperatura e da origem dos carbonizados. Efectivamente, esta situação traduz-se na ausência de perfis de concentração do reagente gasoso no interior das partículas reactivas, o que está manifestamente em desacordo com as observações experimentais por SEM.

Considerando que Matos (1995) fez uso do modelo homogéneo para descrever as condições de ataque do NO nas partículas de carbonizados e do *Parallel-pore Model* para a difusividade efectiva, é pertinente avaliar em que condições este modelo de reacção química heterogénea oferece resultados compatíveis com as observações SEM.

Para o efeito, seleccionaram-se os parâmetros cinéticos da reacção do NO com o carbonizado M2D ($k_0 = 4,9E7 \text{ m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $E_a = 224 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) (Matos, 1995), cujas partículas apresentam uma porosidade elevada e aparentemente boas condições de acessibilidade do gás reagente ao seu interior, e realizou-se o cálculo de perfis de concentração do reagente gasoso através da matriz porosa, a 930 °C e considerando diversos valores para o raio equivalente (r_c), o raio médio de poros ($\overline{r_0}$) e o factor de tortuosidade (τ_c). Adicionalmente, usou-se um valor de $\eta \cdot k_1$ (i.e. a constante cinética aparente) relativo à reacção do NO com o carbonizado M2D (a 930 °C) e avaliou-se o valor de k_1 necessário de atingir para que a reacção heterogénea acontecesse somente à periferia externa da partícula (com $\eta \cdot k_1$ constante). Esta análise recorreu ao programa CLFlab.f90 através do qual se implementou a Eq. (2.84) relativa ao perfil de concentração do gás reagente, atendendo ainda à Eq. (2.85) para o módulo de Thiele e à Eq. (2.72) para a difusividade efectiva.

4.1.1 *Efeito do tamanho de partícula*

Segundo este modelo, o tamanho das partículas parece exercer grande influência nas condições de transferência de massa do gás reagente no seu interior, considerando os perfis e concentração apresentados na Figura 4.1. De facto, quanto maior o raio das partículas (o qual é incorporado no modelo através do módulo de Thiele) mais acentuado é o gradiente de concentração do agente de gasificação, traduzindo a ideia de que um maior percurso de difusão oferece mais possibilidades das moléculas do gás adsorverem e reagirem heterogeneamente à superfície dos poros. Assim, para partículas com a mesma estrutura interna (p.e. em termos do raio dos poros) e a mesma composição química (p.e. em termos da abundância do componente sólido reactivo), submetidas ao mesmo ambiente de reacção química (temperatura, concentração do gás reagente, etc.), a velocidade de reacção química heterogénea deverá ser mais elevada para as partículas mais pequenas, tal como se pode constatar através da Figura 4.1 e da Eq. (2.86). Por outro lado, considerando a dinâmica das partículas no escoamento gasoso do reator químico, as partículas mais pequenas permitem também melhores condições de transferência de massa do reagente gasoso através da camada limite (ver Figura 2.7). Assim, do ponto de vista da velocidade de conversão do sólido reactivo parece ser mais favorável dispor-se de partículas de menores dimensões, embora não seja possível negligenciar outros efeitos subjacentes ao tamanho de partículas, nomeadamente os que decoram do fenómeno de arrastamento e elutriação de partículas num leito fluidizado.

A Figura 4.1 mostra que para partículas de raio inferior a cerca de 1000 μm , a concentração do gás reagente em qualquer ponto da matriz porosa é comparável à concentração observada à superfície exterior (C_c^S), correspondendo a valores do factor de eficiência próximos da unidade ($\eta > 0,98$). Contudo, para dimensões superiores (na figura, $r_c = 3000 \mu\text{m}$ e $5000 \mu\text{m}$) os perfis de concentração apresentam gradientes mais acentuados (neste casos, $0,88 < \eta < 0,75$), deixando a ideia de que o efeito do tamanho de partícula ganha mais ênfase para estes valores mais elevados de r_c .

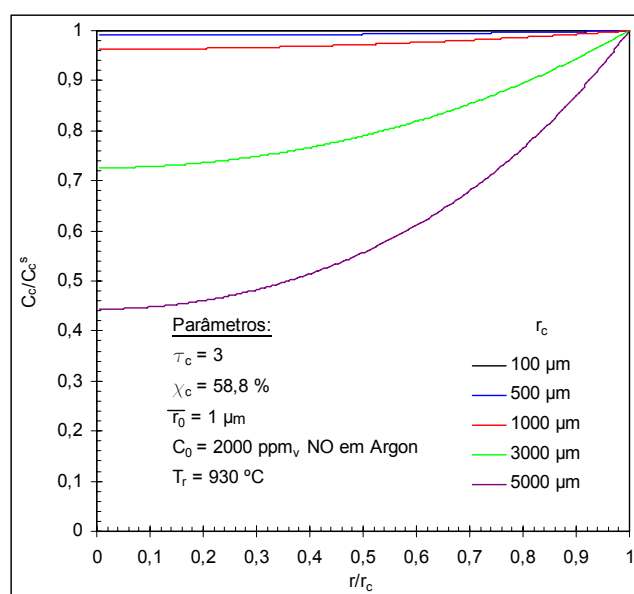


Figura 4.1 – Perfis de concentração de NO no interior de partículas de carbonizados, para diferentes tamanhos de partícula.

4.1.2 Efeito do raio médio de poros

O raio médio de poros é um parâmetro relativo à estrutura interna das partículas que se manifesta ao nível da difusividade efectiva do gás reagente na matriz porosa. Neste caso, a difusividade efectiva foi avaliada através do *Parallel-pore Model* (Eq. 2.72), adequado a partículas caracterizadas por uma distribuição de dimensões de poros unimodal, sendo o raio médio de poros incorporado no modelo através da Eq. (2.70) para a difusividade de Knudsen.

Nas Figuras 4.2 e 4.3 é apresentado o efeito do raio médio de poros nos perfis de concentração do gás reagente em partículas com raio de 100 μm e 5000 μm , respectivamente. De uma forma geral, quanto menor o raio médio de poros mais acentuados são os perfis de concentração do gás no interior das partículas. A explicação

para este comportamento reside no facto do transporte difusivo do gás nos poros de menores dimensões ser cada vez mais influenciado pela difusividade de Knudsen, isto é, a frequência das colisões molécula/parede, com eventual reacção química heterogénea à superfície, aumenta com a diminuição do raio dos poros. Note-se que a porosidade das partículas e o factor de tortuosidade são mantidos constantes nas Figuras 4.2 e 4.3.

Contudo, observa-se também que o efeito do raio de poros é mais evidente para partículas grandes. No caso de partículas com $r_c = 100 \mu\text{m}$, a variação do raio médio de poros de 10 para $0,01 \mu\text{m}$ não resulta numa alteração significativa do factor de eficiência ($\eta \approx 0,99$) (ver Figura 4.2); porém, no caso de partículas com $r_c = 5000 \mu\text{m}$, uma diminuição igual do raio médio de poros traduz-se numa diminuição do factor de eficiência de 0,79 para 0,22 (ver Figura 4.3). Trata-se duma diminuição relevante do valor de η , e portanto, da velocidade média de reacção química heterogénea (ver Eq. 2.88).

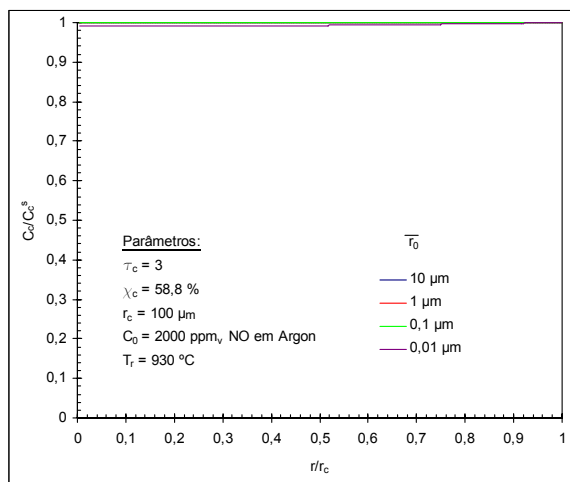


Figura 4.2 – Perfis de concentração de NO no interior duma partícula reactiva com $r_c=100 \mu\text{m}$, para diferentes valores do raio médio de poros.

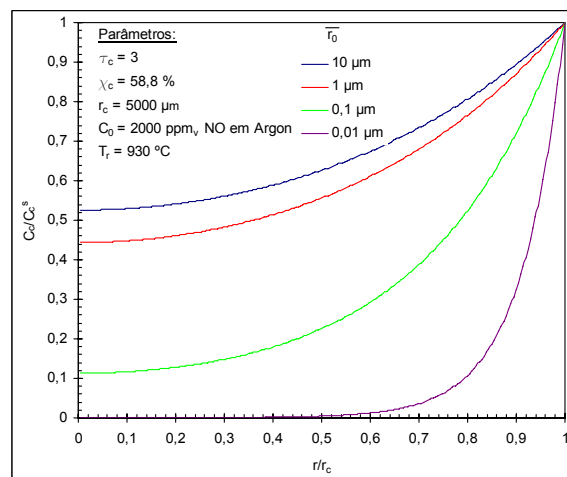


Figura 4.3 - Perfis de concentração de NO no interior duma partícula reactiva com $r_c=5000 \mu\text{m}$, para diferentes valores do raio médio de poros.

4.1.3 Efeito da tortuosidade dos poros

Tal como o raio médio de poros, o factor de tortuosidade é um parâmetro usado no cálculo da difusividade efectiva do reagente gasoso no interior das partículas, cuja finalidade é corrigir o trajecto de difusão do gás na matriz porosa face ao trajecto observado num ambiente gasoso livre (i.e. sem obstruções físicas ao transporte de massa). O factor de tortuosidade é exclusivo do *Parallel-pore Model* (Eq. 2.72) e apresenta valores mal conhecidos (ver ponto 2.6.1).

As Figuras 4.4 e 4.5 apresentam perfis de concentração do reagente gasoso no interior de partículas porosas com raio de 100 μm e 5000 μm , respectivamente, e admitindo em ambos os casos um raio médio de poros de 0,1 μm . Quanto maior o factor de tortuosidade mais acentuado é o perfil de concentração do gás, em resultado da progressão radial do gás para o interior da partícula se realizar através dum percurso de difusão mais longo, isto é, mais sinuoso ou mais tortuoso. Este aspecto proporciona ao gás reagente mais oportunidades de estabelecer interacção com a superfície dos poros da partícula, acabando por desaparecer por reacção química heterogénea a uma distância mais curta da superfície externa da partícula.

Mais uma vez, o efeito da tortuosidade dos poros é mais visível em partículas de maiores dimensões. Para o caso duma partícula com $r_c = 100 \mu\text{m}$ (Figura 4.4), observa-se que o aumento do factor de tortuosidade não altera significativamente os perfis de concentração do gás reagente ($\eta \approx 0,99$); contudo, no caso duma partícula com $r_c = 5000 \mu\text{m}$ (Figura 4.5), o aumento do factor de tortuosidade de 3 para 20 ocasiona uma diminuição de η de 0,53 para 0,24, com as conseqüentes implicações ao nível da velocidade média de reacção química heterogénea (ver Eq. 2.88).

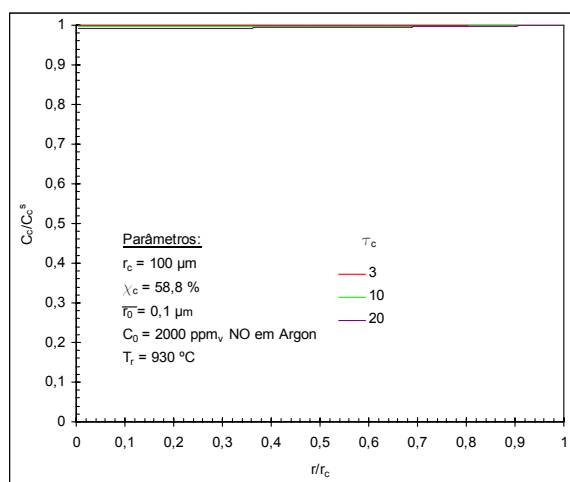


Figura 4.4 - Perfis de concentração de NO no interior duma partícula reactiva com $r_c=100\mu\text{m}$, para vários valores do factor de tortuosidade.

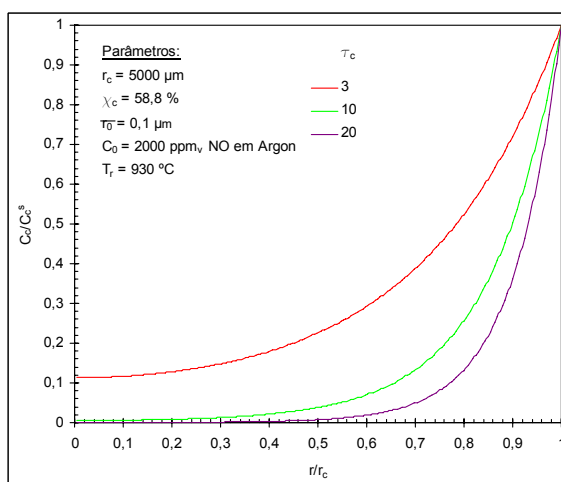


Figura 4.5 - Perfis de concentração de NO no interior duma partícula reactiva com $r_c=5000\mu\text{m}$, para vários valores do factor de tortuosidade.

4.1.4 Efeito da constante cinética de reacção química de primeira ordem

Na Figura 2.16 foi apresentado um procedimento iterativo de ponto fixo destinado a determinar η e k_1 a partir do valor de $\eta \cdot k_1$ avaliado através da aplicação do modelo de

reações heterogéneas aos resultados experimentais de conversão química de NO no reator de leito fluidizado. De facto, $\eta \cdot k_1$ é uma constante aparente (ou média) de reacção química heterogénea, havendo interesse em determinar antes a constante intrínseca (k_1), baseada na concentração local do gás reagente no interior da partícula reactiva.

Assim, seleccionou-se um valor de $\eta \cdot k_1$ relativo à redução heterogénea do NO com o carbonizado M2D ($r_c = 700 \mu\text{m}$), num ensaio a cerca de 930°C com uma concentração de NO à entrada do reator de cerca de 2000 ppmv em Argon ($\eta \cdot k_1 = 0,36 \text{ m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Trata-se dum resultado obtido neste trabalho (ver Anexo I)), usado neste ponto apenas com o objectivo de avaliar o efeito de k_1 na localização do ataque do NO na partícula reactiva. A aplicação do referido procedimento iterativo a este caso originou $\eta = 0,58$ e $k_1 = 0,6 \text{ m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Figura 4.6), resultando na penetração do NO até ao centro da partícula. Contudo, mantendo constantes a difusividade efectiva e a constante aparente $\eta \cdot k_1$, é possível estudar o efeito do aumento de k_1 (i.e. a diminuição de η) ao nível do perfil de concentração do NO, e eventualmente estimar o valor de k_1 que resultaria na gasificação da partícula somente numa camada à periferia exterior.

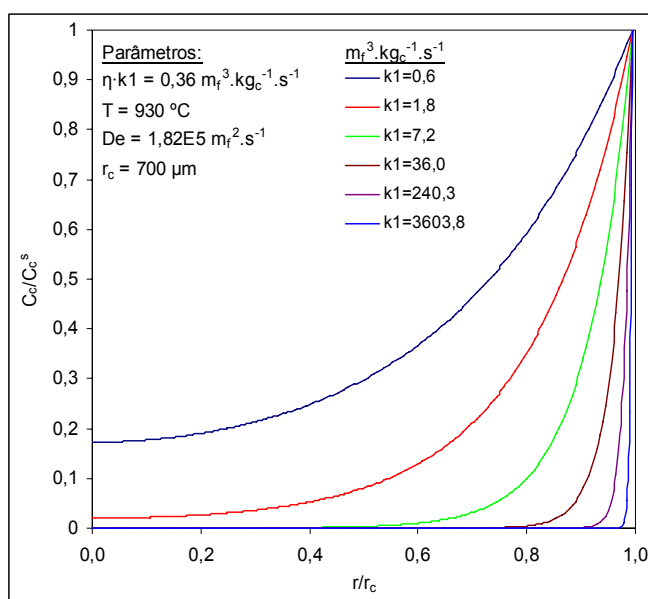


Figura 4.6 – Influência da constante cinética de reacção química heterogénea de primeira ordem no perfil de concentração de NO no interior duma partícula de carbonizado.

Na Figura 4.6 observa-se que o perfil de concentração do NO na partícula reactiva é bastante sensível ao valor da constante intrínseca k_1 e apresenta gradientes mais acentuados para os valores mais altos de k_1 . Atendendo ao facto da velocidade média de reacção química ter sido considerada constante (i.e. o valor de $\eta \cdot k_1$ para aquele ensaio

experimental), a Figura 4.6 mostra que somente para valores de k_1 superiores a $3600 \text{ m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ é que a reacção química decorre numa casca à periferia exterior da partícula ($L \approx 10 \mu\text{m}$), tal como havia constatado Matos (1995) através da análise das partículas por SEM (Figura 3.2). Trata-se dum valor de constante cinética 4 ordens de grandeza superior ao estimado pelo procedimento iterativo da Figura 2.16.

4.1.5 Conclusões da análise de sensibilidade

A análise apresentada atrás permitiu compreender melhor o papel dos vários parâmetros do modelo homogéneo em relação às condições de reacção química heterogénea nas partículas de carbonizados. Com efeito, os resultados apresentados conduzem também a uma maior sensibilidade para os aspectos específicos do modelo homogéneo (usado neste trabalho) que apresentam maior influência na determinação da constante intrínseca k_1 , a partir dos resultados experimentais em leito fluidizado.

O raio médio de poros e o factor de tortuosidade parecem ter um efeito importante no perfil de concentração do gás reagente através da matriz porosa das partículas, o que realça a necessidade duma caracterização adequada da estrutura interna das partículas ensaiadas. Em particular, estes parâmetros podem ter uma influência preponderante na estimativa de k_1 no caso dos ensaios experimentais com as granulometrias mais altas, conforme é possível observar nas Figuras 4.2 a 4.5. O factor de tortuosidade é um parâmetro crítico no cálculo da difusividade efectiva do reagente gasoso (através do *Parallel-pore Model*), na medida em que apresenta uma influência pertinente nas condições de reacção química estimadas, mas não é possível caracterizá-lo com rigor para os diferentes carbonizados ensaiados. Deste modo, é preferível usar o *Random-pore Model* sempre que adequado, uma vez que não faz intervir o factor de tortuosidade, para além de que o *Parallel-pore Model* não é adequado a partículas com uma distribuição de dimensões de poros bidispersa (caso do M2D e A1D).

A dimensão das partículas reactivas influencia bastante o perfil de concentração do reagente gasoso no seu interior. Para as granulometrias mais baixas usadas neste trabalho, a análise efectuada aponta para que o factor de eficiência seja sempre próximo da unidade, traduzindo-se numa maior velocidade de reacção química heterogénea. A constante cinética de primeira ordem (k_1) apresenta também um efeito preponderante ao nível da penetração do reagente gasoso na matriz porosa.

4.2 Avaliação de perfis de concentração na camada limite

Neste ponto pretende-se realizar um estudo dos resultados do modelo de transferência de massa na camada limite de partículas de carbonizados (ver ponto 2.3), submetidas ao ataque dum gás reagente presente na emulsão dum leito fluidizado borbulhante. Em particular, este modelo faz uso da Eq. (2.62) para estimar a espessura da camada limite (δ_{dif}) e da Eq. (2.55) para estabelecer o correspondente perfil de concentração do reagente gasoso (C_L/C_e vs ξ_c).

Para o efeito utilizou-se uma situação concreta de reacção química heterogénea, envolvendo resultados experimentais relativos à gasificação do carbonizado M2D com NO no leito fluidizado laboratorial ensaiado por Matos (1995). A aplicação do programa CLFlab.f90 aos dados experimentais (conversão de NO, temperatura, caudal de gás, etc.) permitiu determinar todos os parâmetros envolvidos nas Eq. (2.55) e (2.62), nomeadamente os valores de $\eta \cdot k_1$. Posteriormente eram determinados δ_{dif} e os perfis de concentração do NO quer na camada limite (Eq. 2.55) quer no interior das partículas ensaiadas (Eq. 2.92) (os resultados do modelo podem ser consultados no Anexo I, tendo sido usados neste ponto apenas como ilustração). A Figura 4.7 apresenta os resultados do modelo para os ensaios com partículas de 370 μm e 700 μm de raio, a cerca de 930 $^{\circ}\text{C}$ e com uma concentração de NO à entrada do reactor de cerca de 2000 ppmv em Argon.

Verifica-se que a espessura da camada limite aumenta com raio das partículas e apresenta-se, nestes casos, cerca de 2 ordens de grandeza superior a r_c (recorde-se que este aspecto havia sido identificado na Figura 4.7 para partículas mais pequenas). O facto da diferença de concentração do reagente gasoso entre a emulsão (C_e) e a superfície exterior das partículas (C_c^S) aumentar com r_c , sugere que as condições de transferência de massa na camada limite são desfavorecidas para as partículas maiores. Trata-se dum aspecto previsto pelo coeficiente de transferência de massa na camada limite (k_c), directamente relacionado com a hidrodinâmica do escoamento gasoso envolvente das partículas através do Número de Sherwood. Com efeito, uma diminuição da capacidade de transporte do reagente gasoso na camada limite acaba por se traduzir num aumento da espessura da camada limite (Figura 4.7).

De uma forma geral, os resultados do modelo de transferência de massa na camada limite parecem articular-se bem com os resultados do modelo homogéneo, tal como é possível constatar na continuidade dos perfis de concentração apresentados na Figura 4.7. De facto, na interface da partícula ($\xi_c = 1$), os declives do perfil de concentração na

camada limite e no interior da partícula são visualmente iguais; e a concentração do gás reagente gasoso tende para C_e quando r tende para $r_c + \delta_{dif}$.

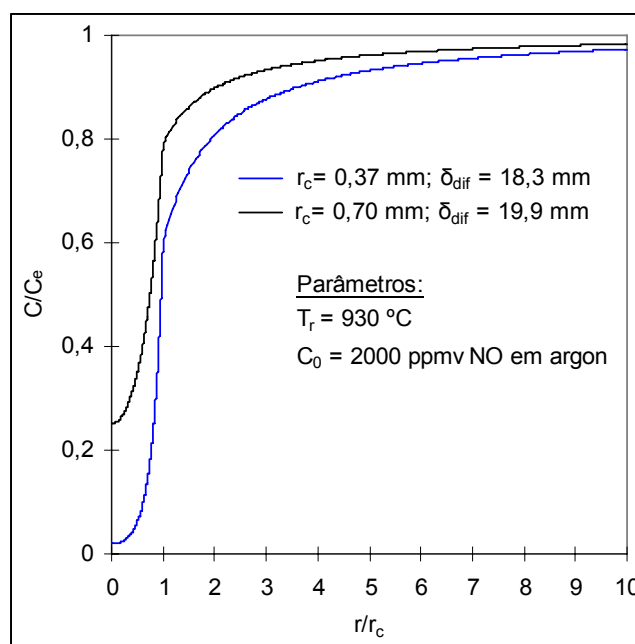


Figura 4.7 – Perfis de concentração de NO no interior de partículas reactivas e na correspondente camada limite, para duas situações concretas de reacção química heterogénea na emulsão dum leito fluidizado.

4.3 Difusão numa partícula em estado transiente (ausência de reacção química)

No Capítulo 2 mostrou-se que a equação da continuidade (para o gás) adequada à modelização de reacções de gasificação de carbonizados, em estado estacionário, inclui um termo relativo à própria velocidade de reacção química heterogénea e outro relativo ao transporte difusivo do gás reagente no interior da partícula (Eq. 2.78). Assim, nas condições actuais do ambiente reactivo, o perfil de concentração do gás na partícula resulta dum “balanço” entre a capacidade de processamento da reacção química e a capacidade do transporte difusivo na matriz porosa. De facto, a existência dum perfil de concentração do gás é uma consequência da reacção química heterogénea, na medida em que o transporte difusivo, por si só, conduz a uma situação de equilíbrio traduzida numa concentração uniforme do gás (i.e. a concentração do gás em qualquer ponto da partícula é igual à concentração observada no ambiente exterior).

Com o objectivo de compreender melhor o papel destes fenómenos na gasificação de carbonizados, realizou-se um estudo da velocidade de difusão do NO em partículas

porosas, em estado transiente e na ausência de reacção química (ou de fenómenos de adsorção). Em particular, estudou-se a evolução da concentração do NO no centro de partículas porosas, cuja concentração do gás à superfície exterior foi considerada constante ($C_1 = 2000$ ppmv de NO em Argon), e avaliou-se o efeito do tamanho de partícula, da estrutura física da matriz porosa e da temperatura.

Na Figura 4.8 apresenta-se o efeito do tamanho de partícula na evolução da concentração adimensional do NO (C/C_1) no centro (i.e. em $r = 0$), a 930°C e para uma dada porosidade e estrutura de poros. Tal como era de esperar, com o aumento do tamanho de partícula o gás traçador demora mais tempo a atingir o centro (i.e. $C/C_1 > 0$) e a condição de equilíbrio, definida por $C/C_1 = 1$, também é mais demorada. O motivo disto prende-se unicamente com aumento do percurso de difusão com o raio da partícula. Porém, os períodos de tempo envolvidos são muito curtos e, em qualquer dos tamanhos de partícula considerados, o gás atinge o centro numa pequena fracção de segundo. Por outro lado, a condição de equilíbrio é alcançada quase instantaneamente numa partícula com $r_c = 1$ mm, podendo demorar cerca de 0,5 s no caso duma partícula com $r_c = 5$ mm.

A Figura 4.9 apresenta o tempo necessário para a concentração do NO no centro da partícula atingir 5 % e 95 % da concentração observada à superfície exterior (C_1), para valores de r_c compreendidos entre 250 e 5000 μm . De facto, é possível constatar que ambas as situações são atingidas muito rapidamente e, em particular, no caso dos carbonizados ensaiados por Matos (1995) ($r_c < 1$ mm) estima-se que a condição de equilíbrio seja atingida numa fracção de segundo. A Figura 4.9 mostra ainda que o tempo que medeia entre $C/C_1 = 5\%$ e $C/C_1 = 95\%$ aumenta com o tamanho de partícula, mais uma vez em resultado do aumento do percurso de difusão.

A análise do efeito da estrutura física da matriz porosa na velocidade de difusão do NO foi realizada atendendo ao *Parallel-pore Model* para a difusividade efectiva do gás (Eq. 2.72), a qual constitui o principal parâmetro do modelo de transferência de massa em estado transiente apresentado no ponto 2.6.3. Neste sentido, apresenta-se nas Figuras 4.10 e 4.11 o efeito do raio médio de poros e do factor de tortuosidade, no caso duma partícula com $r_c = 1\text{mm}$, respectivamente. O raio médio de poros afecta a difusão do NO na partícula em termos da difusividade de *Knudsen* (Eq. 2.70) e a respectiva tortuosidade em termos da distância do percurso de difusão. Apesar de se observar um efeito importante destes parâmetros na difusão do gás, nomeadamente do raio médio de poros (Figura 4.10), constata-se que no caso da partícula considerada, a 930°C , a penetração do NO na matriz porosa é em qualquer dos casos muito rápida.

A temperatura a que se encontra a partícula influencia a velocidade de difusão do NO através da difusividade de *Knudsen* e da difusividade molecular (ambas são utilizadas no *Parallel-pore Model*), as quais aumentam com a temperatura. Este aspecto é ilustrado na Figura 4.12, onde se apresenta a evolução de C/C_1 no centro duma partícula com $r_c = 1$ mm, para temperaturas compreendidas entre 400 e 930 °C. Com efeito, o aumento da temperatura permite que o gás progrida mais rapidamente na matriz porosa, embora nas condições seleccionadas o efeito não seja significativo (Figura 4.12).

Na Figura 4.13 é apresentada a evolução do fluxo molar de NO à superfície exterior duma partícula com $r_c = 1$ mm, dando origem à evolução da concentração de NO no centro mostrada na Figura 4.12, a 400°C. Trata-se dum exemplo típico de difusão dum gás numa partícula porosa, em estado transiente, caracterizado por um fluxo máximo no instante inicial (i.e. quando a força motriz responsável pelo transporte é máxima) e uma diminuição progressiva ao longo do tempo, à medida que a concentração do gás no interior da partícula aumenta. O fluxo termina quando se atinge a condição de equilíbrio na partícula, isto é, quando a concentração do gás é uniforme e igual a C_1 .

Em resumo, esta análise permite inferir que nas condições dos ensaios experimentais realizados por Matos (1995) (nomeadamente em termos da temperatura, concentração de NO e granulometrias dos carbonizados), o transporte difusivo do gás no interior das partículas é extremamente rápido.

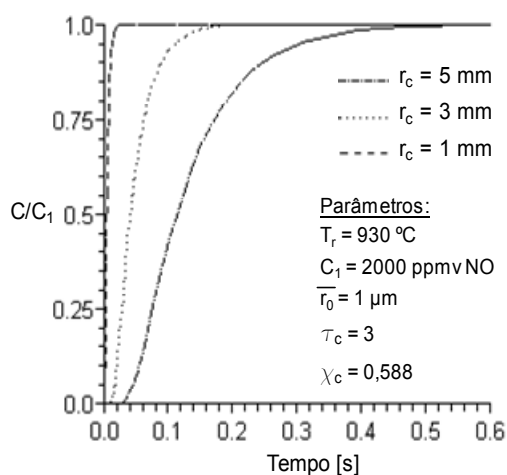


Figura 4.8 – Efeito do tamanho de partícula na velocidade de difusão do NO na matriz porosa, em estado transiente.

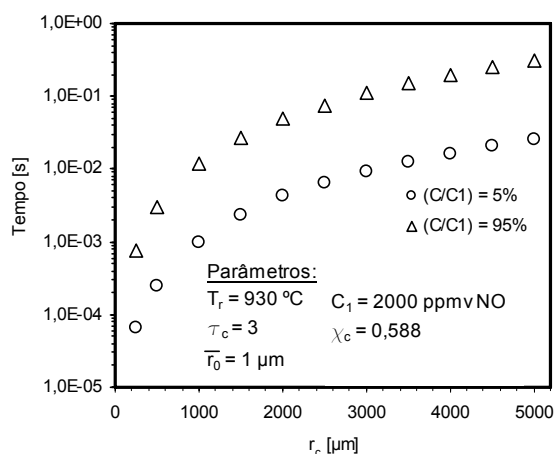


Figura 4.9 – Tempo para que a concentração do NO no centro da partícula seja 5% ou 95% da concentração imposta à superfície exterior.

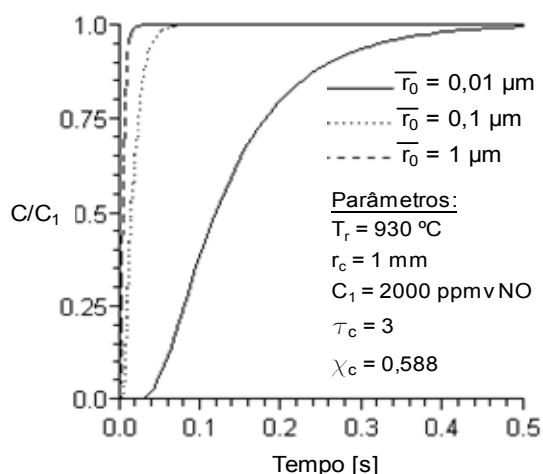


Figura 4.10 - Efeito do raio médio de poros na velocidade de difusão do NO no interior de partículas porosas, em estado transiente.

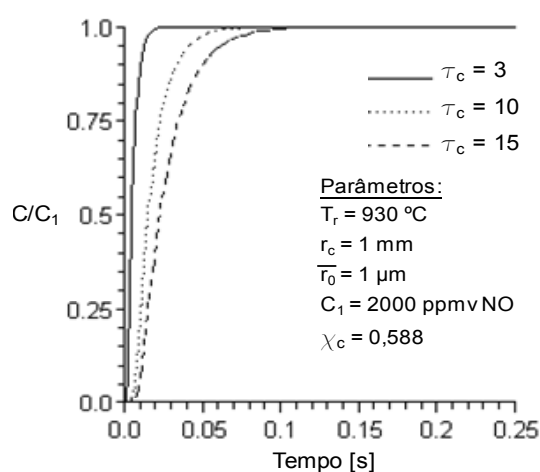


Figura 4.11 - Efeito da tortuosidade dos poros na velocidade de difusão do NO no interior de partículas porosas, em estado transiente.

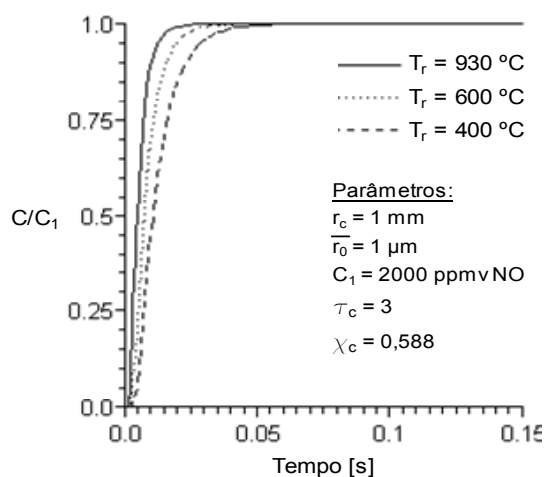


Figura 4.12 - Efeito da temperatura na velocidade de difusão do NO no interior de partículas porosas, em estado transiente.

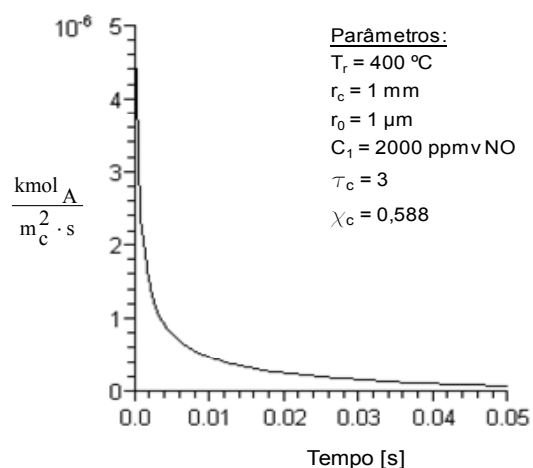


Figura 4.13 – Fluxo molar de NO à superfície exterior duma partícula porosa a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, em estado transiente.

4.4 Redução heterogênea do NO com partículas de carbonizados

Neste ponto pretendem-se realizar três tarefas principais: (i) apresentar e discutir as condições concretas dos ensaios de gasificação de carbonizados com NO no leito fluidizado laboratorial e os respectivos resultados experimentais (ver caracterização de

materiais reagentes e produtos e a descrição do reactor no Capítulo 3); (ii) apresentar e discutir os resultados do modelo de reacções químicas heterogéneas em leito fluidizado, nomeadamente em termos dos parâmetros cinéticos da reacção química em estudo e das limitações difusionais e hidrodinâmicas no reactor; e (iii) realizar uma discussão sobre o efeito do tamanho de partícula, do tipo de carbonizado e da temperatura nas condições de reacção química heterogénea, principalmente do ponto de vista da localização do ataque do NO nas partículas reactivas.

4.4.1 *Resultados experimentais em leito fluidizado laboratorial*

As Figuras 4.14 a 4.17 apresentam os resultados experimentais de conversão de NO no reactor laboratorial de leito fluidizado, durante as experiências de gasificação de partículas de carbonizados (G5D, A1D, M2D e P0D) realizadas por Matos (1995), com as cinco granulometrias seleccionadas (ver Tabela 3.1) e em sete patamares de temperatura (930, 900, 875, 815, 775, 675 e 575 °C).

De uma forma geral, observa-se que a conversão de NO (X_{NO}) no leito fluidizado aumenta com a temperatura do ensaio, o que se compreende em resultado da constante cinética de reacção química heterogénea depender da temperatura de acordo com a Lei de Arrhenius (ver Eq. 2.1). Contudo, a variação de X_{NO} com a temperatura mostra-se dependente do tipo de carbonizado ensaiado. Por exemplo, às temperaturas mais baixas os carbonizados G5D e P0D permitem conversões idênticas de NO mas às temperaturas mais altas o NO reage numa extensão superior com o carbonizado P0D.

A comparação de X_{NO} medida durante o ensaio de diferentes carbonizados deve ser realizada com precaução, mesmo considerando temperaturas e granulometrias idênticas, dado que depende também da massa de carbonizados no leito (m_c). Atendendo a este aspecto e considerando a massa de carbonizados seleccionada nos diferentes ensaios (Figuras 4.14 a 4.17), é razoável comparar X_{NO} relativo aos ensaios de G5D e P0D e aos ensaios de A1D e M2D. Com efeito, esta análise mostra que a conversão do gás reagente é superior nos ensaios com P0D relativamente aos ensaios com G5D; por outro lado, a conversão também é superior nos ensaios com M2D relativamente aos ensaios com A1D. Para além disso, o facto dos carbonizados M2D e A1D permitirem maiores conversões de NO com menores massas de partículas, sugere que a reactividade dos carbonizados decresce na ordem M2D>A1D>P0D>G5D.

Os ensaios experimentais mostram também que, no geral, a extensão da conversão do NO varia inversamente com a granulometria. Este facto deve relacionar-se de alguma forma com o efeito do tamanho de partícula ao nível da velocidade de reacção química

heterogénea, uma vez que a massa de partículas usada nos ensaios experimentais com o mesmo tipo de carbonizado é sensivelmente igual. Estas observações estão de acordo com os resultados da análise de sensibilidade efectuada ao modelo homogéneo (ver ponto 4.1), os quais permitiram concluir que a velocidade média de reacção química heterogénea se relaciona inversamente com o diâmetro de partícula. Por outro lado, observa-se também que o efeito da granulometria é mais evidente para as temperaturas mais altas (Figuras 4.14 a 4.17), o que em primeira análise parece relacionar-se com a localização do ataque do NO nas partículas reactivas.

Nas Figuras 4.15 e 4.16 a variação de X_{NO} com a temperatura mostra-se algo inconsistente no caso da granulometria mais pequena, dado que não revela uma posição clara em relação ao comportamento mostrado pelas restantes granulometrias. Matos (1995) apontou a elutriação destas partículas mais finas como a possível causa desta evidência. De facto, a velocidade terminal das partículas ensaiadas (Figura 4.18), permite concluir que a 900°C as partículas dos carbonizados A1D e M2D, pertencentes à granulometria 125-180 μm , têm velocidades terminais inferiores à velocidade de fluidização (u). Mesmo a 600 °C existem condições para que a elutriação destas partículas possa ocorrer. Assim, os dados experimentais relativos à granulometria mais baixa, para os carbonizados A1D e M2D, não foram considerados nos cálculos cinéticos apresentados nas secções seguintes.

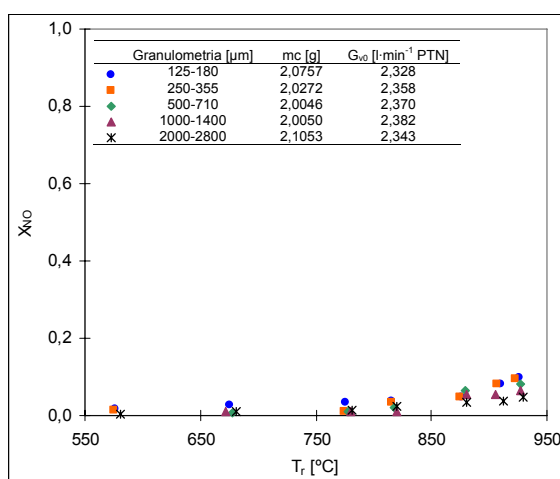


Figura 4.14 – Conversão do NO nos ensaios experimentais com o carbonizado G5D em leito fluidizado laboratorial (Fonte: Matos, 1995).

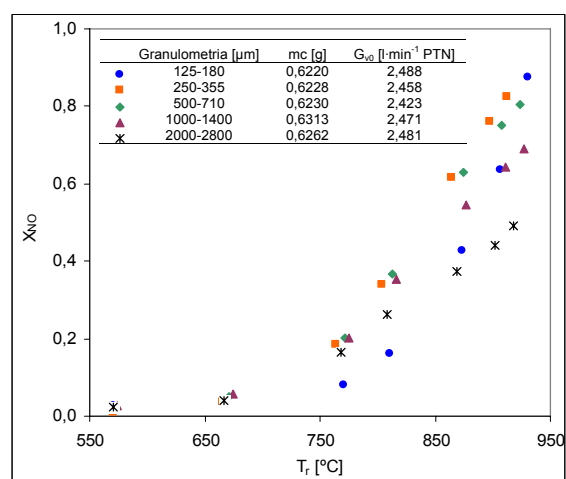


Figura 4.15 - Conversão do NO nos ensaios experimentais com o carbonizado A1D em leito fluidizado laboratorial (Fonte: Matos, 1995).

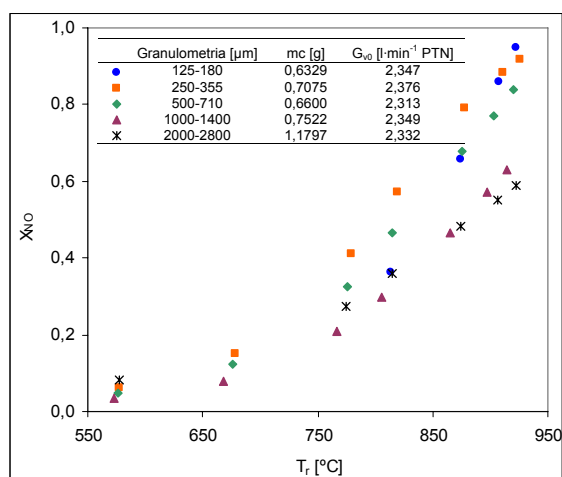


Figura 4.16 - Conversão do NO nos ensaios experimentais com o carbonizado M2D em leito fluidizado laboratorial (Fonte: Matos, 1995).

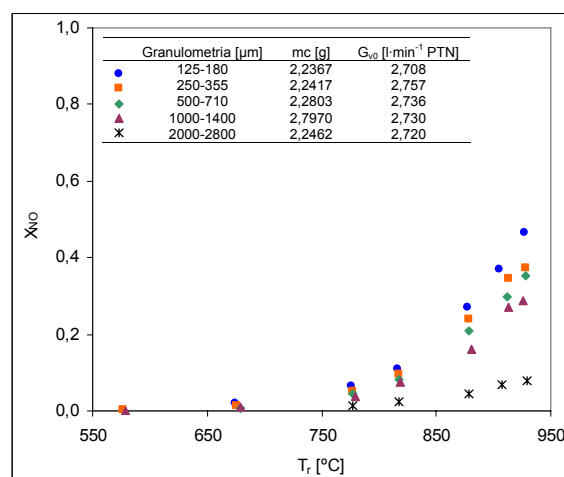


Figura 4.17 - Conversão do NO nos ensaios experimentais com o carbonizado P0D em leito fluidizado laboratorial (Fonte: Matos, 1995).

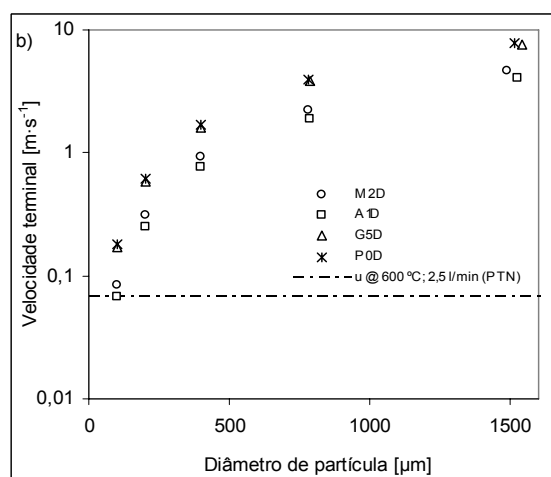
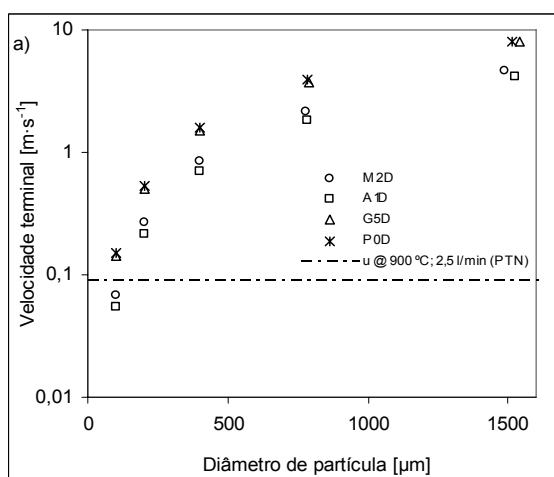


Figura 4.18 – Velocidade terminal das partículas de carbonizados no reactor de leito fluidizado ensaiado por Matos (1995), num escoamento gasoso com 2000 ppmv de NO em Argon, a) 900°C e b) 600°C.

4.4.2 Aplicação do modelo de reacções químicas heterogêneas em leito fluidizado

Neste ponto será discutida a aplicação do modelo matemático, apresentado no Capítulo 2, aos resultados experimentais obtidos por Matos (1995), nomeadamente em termos das possibilidades que oferece para a avaliação do efeito dos fenómenos de transferência de massa para a determinação de parâmetros cinéticos intrínsecos. Serão também apresentados e discutidos os resultados cinéticos da redução heterogênea do

NO com os diferentes tipos de carbonizados, assim como o comportamento da reacção química heterogénea ao nível das partículas reactivas com a temperatura, o tipo de carbonizado e o tamanho de partícula.

4.4.2.1 *Avaliação das limitações difusionais e hidrodinâmicas no reactor*

A disponibilidade de parâmetros cinéticos intrínsecos relativos a reacções químicas heterogéneas apresenta elevado interesse ao nível do desenvolvimento e optimização de reactores químicos, assim como ao nível de projectos de aumento de escala de reactores e da modelização de processos envolvendo este tipo de reacções. Com efeito, a determinação experimental deste tipo de informação envolve geralmente sistemas reactivos à escala laboratorial (reactores laboratoriais, sistemas de análise termogravimétrica, etc.), mais económicos de operar e capazes de garantir um controlo mais rigoroso das condições de ensaio experimental. Para além disso, sobretudo no caso dos reactores laboratoriais, é conveniente dispor-se ainda dum procedimento de avaliação do efeito dos fenómenos de transferência e da hidrodinâmica do reactor ao nível da velocidade de reacção química observada.

Numa revisão da literatura realizada por Barea et al. (2007) relativamente a trabalhos experimentais em leito fluidizado com o propósito de determinar parâmetros cinéticos de reacções heterogéneas gás-sólido, é possível verificar que no geral é realizado um esforço no sentido de perceber a contribuição da transferência de massa e do modelo de escoamento do reactor na velocidade aparente de reacção química. Contudo, Barea et al. (2007) conclui que, à excepção dos trabalhos de van den Aarsen (1985), Adánez et al. (1985), Luo et al. (2001) e Scott et al. (2005), a maioria dos casos compreende apenas uma avaliação qualitativa dessas interferências. A este respeito, também Matos et al. (1990b) e Matos (1995) acedeu quantitativamente às limitações difusionais e hidrodinâmicas no âmbito de ensaios experimentais de gasificação de carbonizados com diversos agentes gasosos, num reactor laboratorial de leito fluidizado.

Barea et al. (2007) apresentou ainda um procedimento matemático destinado ao cálculo de parâmetros cinéticos intrínsecos de reacção químicas heterogéneas de primeira ordem, em leito fluidizado, podendo ainda ser aplicado à selecção das condições de operação mais adequadas à realização de ensaios experimentais com este objectivo. A metodologia usada nesse trabalho faz uso de três factores de eficiência em série destinados a corrigir a velocidade de reacção química observada em relação aos efeitos associados à própria hidrodinâmica do reactor e aos fenómenos de transferência de massa na camada limite e no interior das partículas reactivas. Trata-se, portanto, dum

modelo alternativo ao apresentado no Capítulo 2 para a constante global de reacção química heterogénea (K_t), baseada na concentração de NO à entrada do reactor (ver p.e. Eq. 2.121), desenvolvido originalmente por Matos (1988) e que permite também determinar constante intrínseca k_1 a partir da modelização da contribuição das limitações difusionais e hidrodinâmicas para K_t .

Nas Figuras 4.19 a 4.22 é apresentado o comportamento das resistências envolvidas na Eq. (2.121) em relação à temperatura, ao tamanho de partícula e ao tipo de carbonizado. Estes resultados foram obtidos através da aplicação do programa CLFlab.f90 aos dados experimentais obtidos por Matos (1995) durante os ensaios de gasificação de carbonizados com NO.

Em geral, considerando ensaios experimentais com o mesmo carbonizado e sensivelmente à mesma temperatura, a resistência associada às limitações difusionais e cinéticas no interior das partículas (R_1) tem tendência a aumentar com o tamanho de partícula. Este comportamento está de acordo com a análise de sensibilidade realizada ao modelo homogéneo, a qual mostrou que a temperatura constante o aumento do tamanho de partícula se traduz numa redução da velocidade média de reacção química heterogénea (Figura 4.1). Porém, na gama de dimensões de partículas ensaiada, é a temperatura do ensaio experimental que tem maior efeito na resistência R_1 , o que está relacionado com a dependência da constante cinética intrínseca (k_1) em relação à temperatura (Eq. 2.1). De facto, a transferência de massa do NO no interior das partículas mostrou-se bastante sensível em relação à velocidade média de reacção química heterogénea (i.e. em relação à temperatura) (Figura 4.6), sendo caracterizada por uma diminuição significativa do factor de eficiência com o aumento de k_1 . Assim, a diminuição de R_1 com o aumento da temperatura traduz um aumento crescente da capacidade de processamento da reacção química heterogénea relativamente à capacidade de transporte difusivo do NO na partícula, originando um perfil de concentração de NO cada vez mais acentuado (ou seja, o ataque do agente gasoso localiza-se cada vez mais à superfície exterior das partículas). Nestas circunstâncias, compreende-se o facto de R_1 ter registado os valores mais baixos no caso dos ensaios com os carbonizados A1D e M2D (i.e. os materiais mais reactivos), e ainda com as menores granulometrias e às temperaturas mais altas.

A resistência associada à transferência de massa do NO na camada limite das partículas (R_2) mostrou-se sobretudo dependente do tamanho de partícula. Nos ensaios realizados com os diferentes carbonizados, esta resistência aumentou cerca de 200 vezes entre os ensaios com a granulometria de 125-180 μm e a de 2000-2800 μm , sendo

sobretudo devido ao aumento do Número de Sherwood com o diâmetro de partícula (ver Figura 2.7). Estes dados mostram mais uma vez que o transporte do reagente gasoso na camada limite das partículas é bastante sensível ao tamanho de partícula, sendo desfavorecido para as partículas de maiores dimensões. Por outro lado, observa-se que R2 apresenta uma ligeira tendência para diminuir com o aumento da temperatura, em resultado do aumento da difusividade molecular do NO.

A resistência associada às limitações difusionais e à hidrodinâmica do reactor (R3) surge sensivelmente independente da temperatura, do tamanho de partícula e do tipo de carbonizado. Este comportamento resulta do facto das condições operatórias do reactor que se manifestam ao nível da hidrodinâmica do leito (p.e. a composição e caudal do gás de fluidização, o tamanho e massa das partículas do enchimento) terem sido mantidas constantes durante os ensaios experimentais, pelo que o regime de fluidização não terá sofrido alterações significativas (e portanto, o diâmetro das bolhas, a altura actual do leito, distribuição do caudal entre a emulsão e as bolhas, etc.). De facto, reconhece-se que a temperatura pode afectar o padrão do escoamento gasoso no leito, por influenciar o balanço de forças estabelecido nas partículas do enchimento (quer em termos de forças mássicas quer de forças de superfície), contudo na gama de temperaturas seleccionada o seu efeito em R3 mostrou-se reduzido. Note-se que R3 depende da fracção do caudal total que ocorre nas bolhas (β) e do número de renovações de bolha (X) (que evolve o coeficiente de transferência de massa entre as bolhas e a emulsão), os quais estão directamente relacionados com a hidrodinâmica dum leito fluidizado.

Em termos comparativos, a resistência R1 é a mais significativa, seguindo-se as resistências R3 e R2. Às temperaturas mais baixas e de uma forma geral no caso dos ensaios com o carbonizados G5D, a resistência R1 é uma a duas ordens de grandeza superior a R3. Contudo, no caso dos carbonizados A1D, M2D e até P0D, a resistência R1 torna-se comparável a R3 nos ensaios às temperaturas mais altas podendo mesmo ser inferior no caso de A1D e M2D. Por outro lado, nos ensaios com as granulometrias maiores e às temperaturas mais elevadas, as três resistências podem apresentar valores semelhantes, sobretudo no caso dos carbonizados mais reactivos (A1D e M2D).

Em última análise, o modelo proposto no Capítulo 2 permitiu concluir que o estudo de parâmetros cinéticos de reacções heterogéneas em leito fluidizado, deve envolver duma avaliação dos efeitos da transferência de massa e da hidrodinâmica do reactor na velocidade de reacção química observada, sobretudo no caso de se realizarem ensaios com partículas grandes e a altas temperaturas, susceptíveis de ocasionar uma conversão apreciável do reagente gasoso no leito fluidizado.

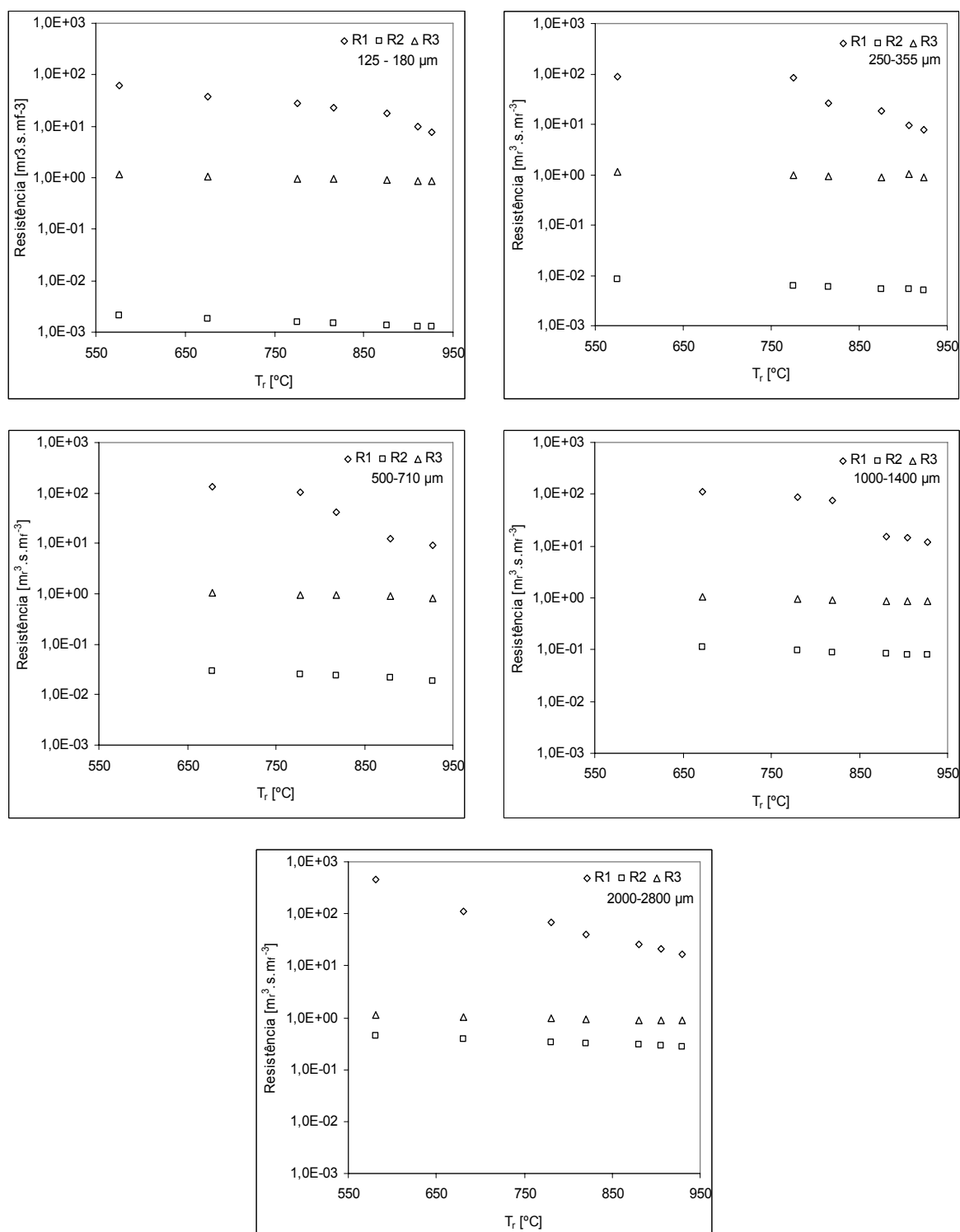


Figura 4.19 – Limitações à transferência de massa no reactor de leito fluidizado durante os ensaios experimentais com o carbonizado G5D (ver Eq. 2.121). (R1-resistência associada à velocidade média de reacção química heterogénea; R2-resistência associada à transferência de massa na camada limite; R3-resistência associada ao modelo de escoamento do reactor).

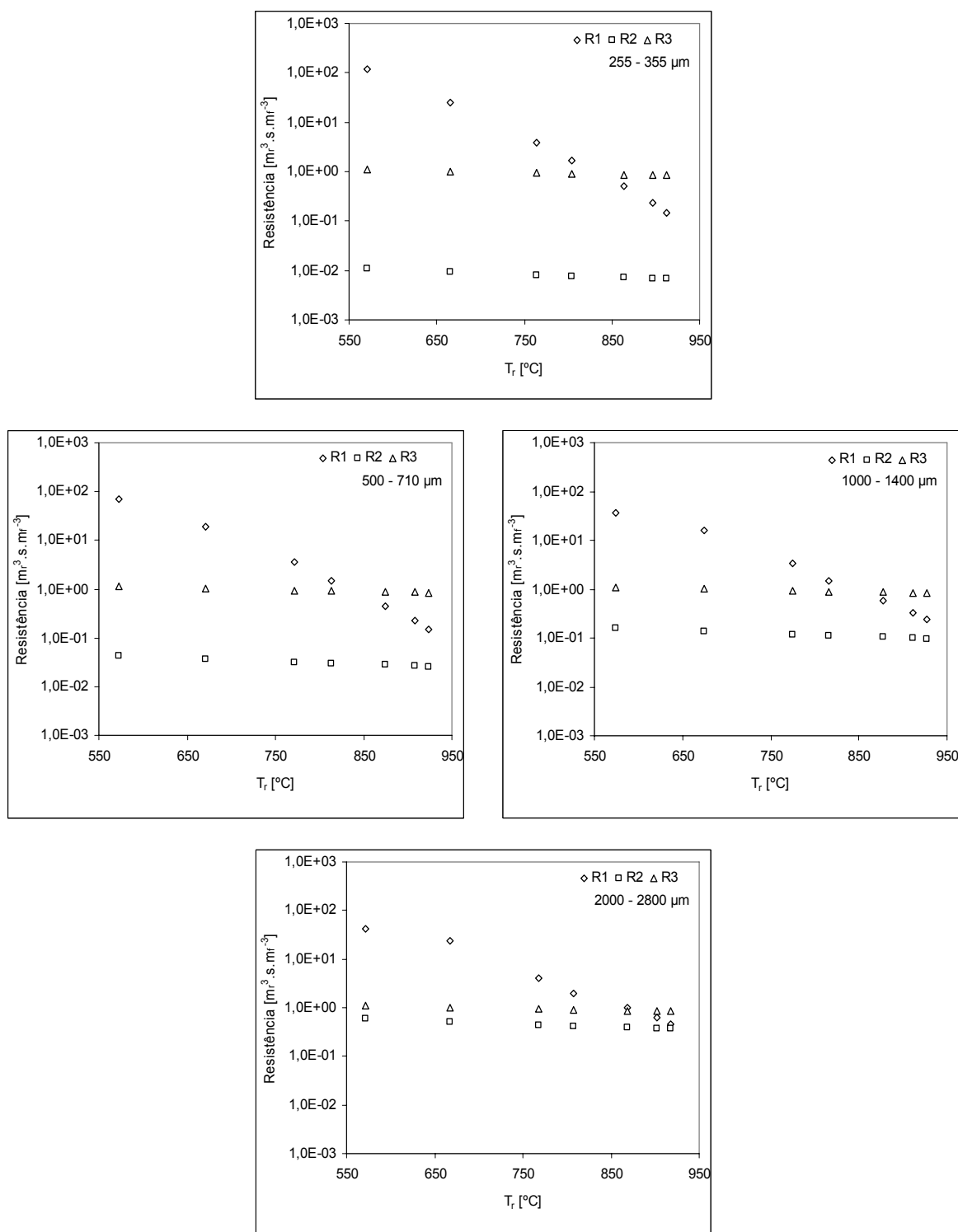


Figura 4.20 – Limitações à transferência de massa no reactor de leito fluidizado durante os ensaios experimentais com o carbonizado A1D (ver Eq. 2.121). (R1-resistência associada à velocidade média de reacção química heterogénea; R2-resistência associada à transferência de massa na camada limite; R3-resistência associada ao modelo de escoamento do reactor).

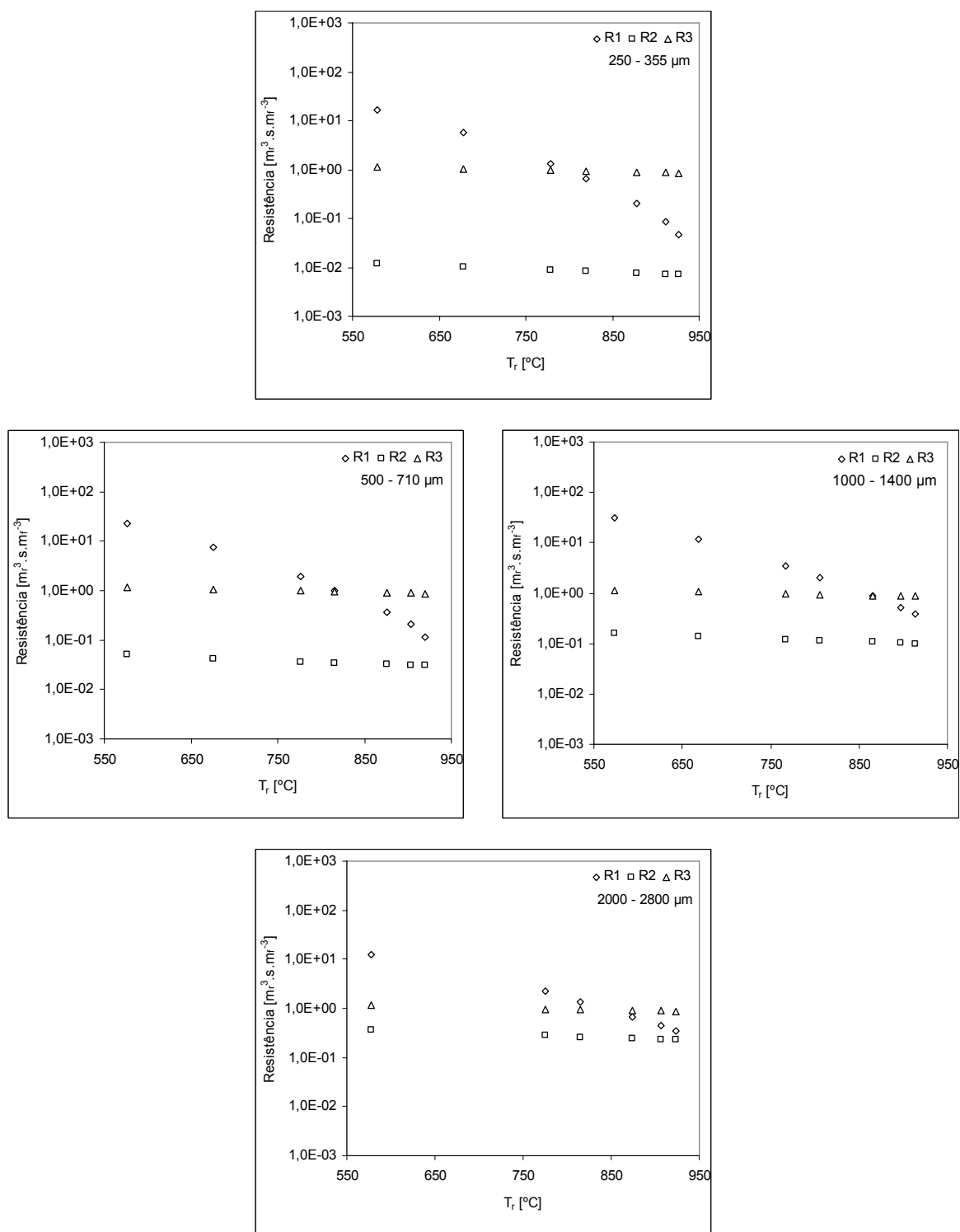


Figura 4.21 – Limitações à transferência de massa no reactor de leito fluidizado durante os ensaios experimentais com o carbonizado M2D (ver Eq. 2.121). (R1-resistência associada à velocidade média de reacção química heterogénea; R2-resistência associada à transferência de massa na camada limite; R3-resistência associada ao modelo de escoamento do reactor).

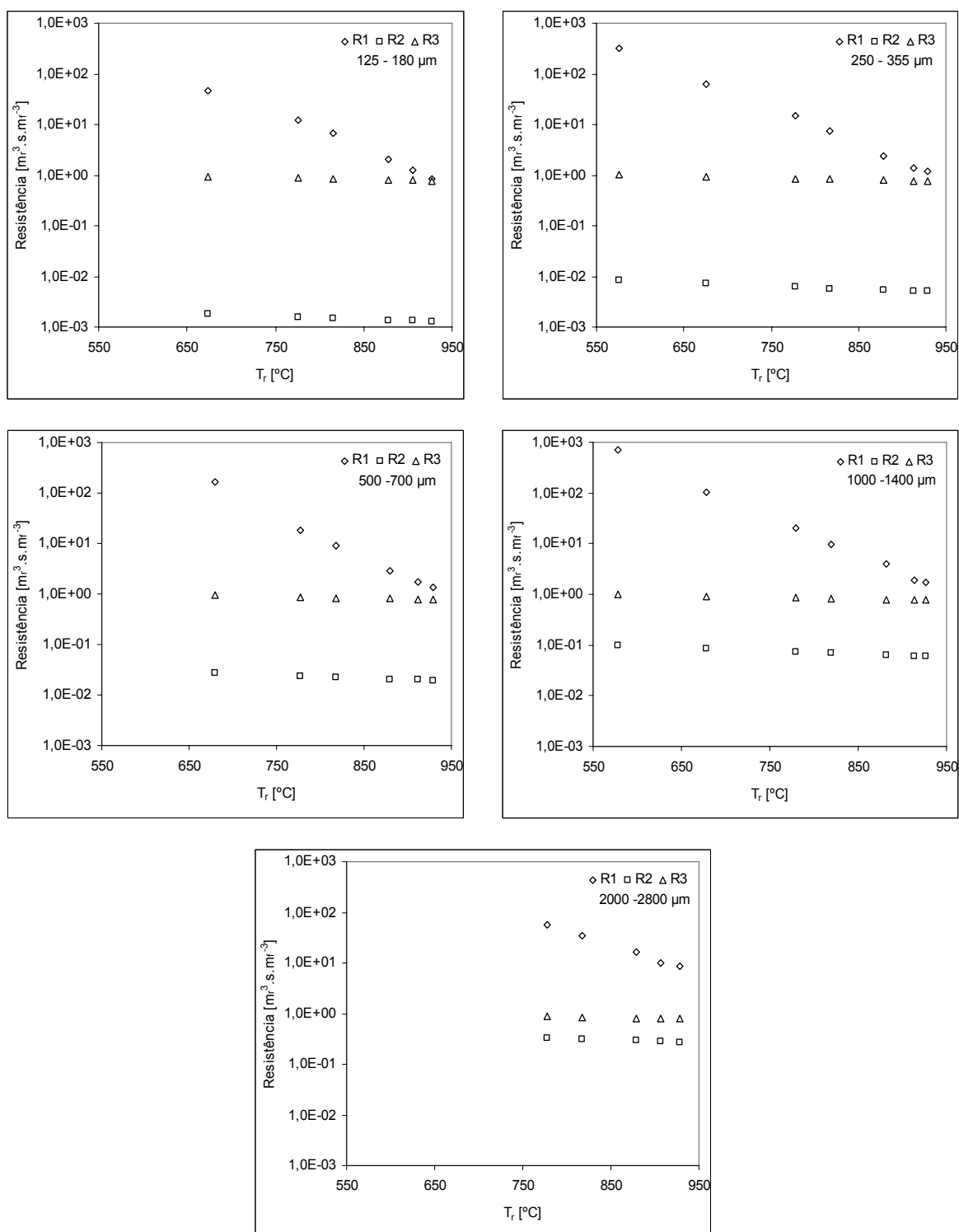


Figura 4.22 – Limitações à transferência de massa no reactor de leito fluidizado durante os ensaios experimentais com o carbonizado POD (ver Eq. 2.121). (R1-resistência associada à velocidade média de reacção química heterogénea; R2-resistência associada à transferência de massa na camada limite; R3-resistência associada ao modelo de escoamento do reactor).

4.4.2.2 Determinação das constantes cinéticas em massa

No ponto anterior mostrou-se os resultados do modelo teórico que permitiram determinar $\eta \cdot k_1$ a partir dos dados experimentais de conversão de NO no leito fluidizado e da aplicação da Eq. (2.121). A utilização posterior do procedimento iterativo de ponto fixo apresentado na Figura 2.16 permitiu averiguar os correspondentes factores de eficiência (η) e as constantes cinéticas de primeira ordem (k_1). Por último, o comportamento de k_1 em relação à temperatura foi estabelecido a partir da equação de Arrhenius (Eq. 2.2), sendo apresentado nas Figuras 4.23 a 4.26 para cada tipo de carbonizado.

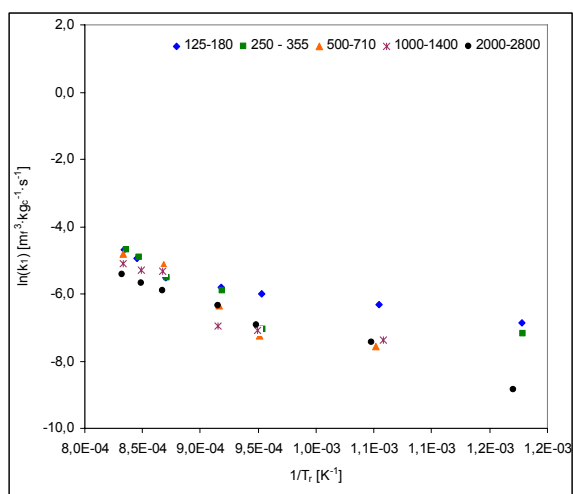


Figura 4.23 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética (em massa) da reacção heterogênea de 1ª ordem do NO com G5D.

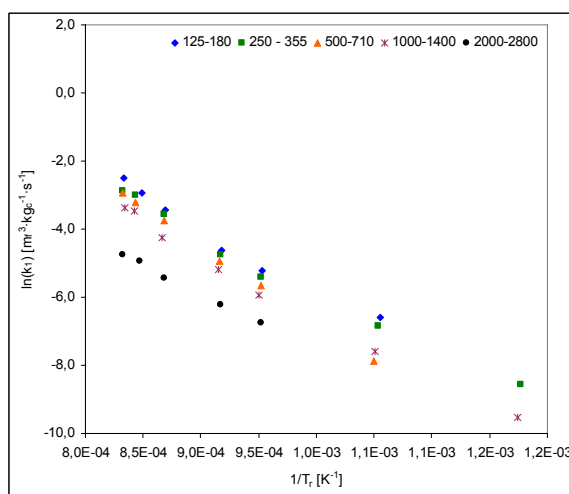


Figura 4.24 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética (em massa) da reacção heterogênea de 1ª ordem do NO com P0D.

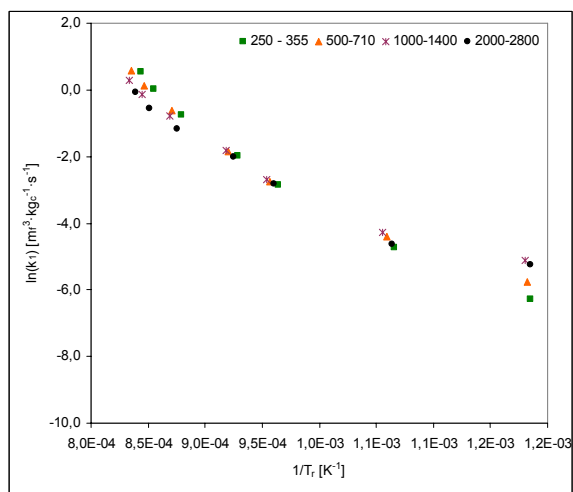


Figura 4.25 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética (em massa) da reacção heterogênea de 1ª ordem do NO com A1D.

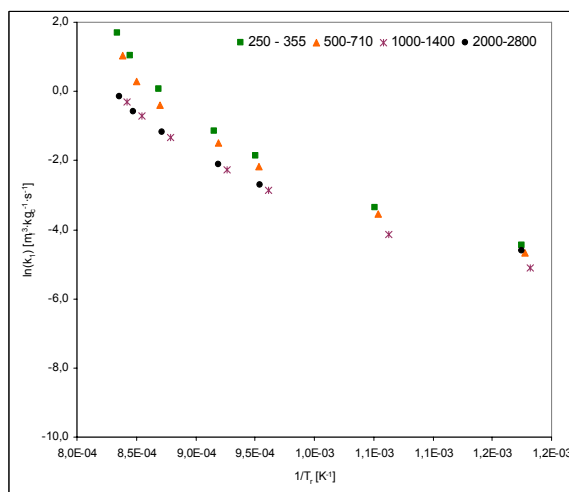


Figura 4.26 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética (em massa) da reacção heterogênea de 1ª ordem do NO com M2D.

Em primeira análise, as Figuras 4.23 a 4.26 mostram que a constante cinética (em massa) da redução heterogénea do NO com carbonizados é bastante dependente do tipo de material ensaiado, apresentando uma diferença de até três ordens de grandeza entre os carbonizados G5D e M2D. Neste sentido, caso se considere o valor da constante de velocidade uma medida da reactividade dos carbonizados, constata-se mais uma vez que M2D é o material mais reactivo, seguindo-se A1D, P0D e G5D. Estes resultados reflectem claramente as propriedades físico-químicas dos materiais, na medida em que M2D e A1D resultaram da desvolatilização de sólidos carbonáceos recentes (carvão vegetal e carvão activado), com uma estrutura muito porosa (i.e. com área superficial elevada) e de aspecto rugoso e desordenado, certamente abundante em imperfeições susceptíveis de serem atacadas pelo NO; por outro lado, P0D resultou dum carvão de elevado *rank* (antracite) e G5D duma grafite, os quais apresentam uma estrutura extremamente compacta e bem ordenada. Com efeito, numa revisão bibliográfica realizada por Aarna & Suuberg (1997) sobre este assunto, é possível verificar que a constante cinética para materiais gráfiticos é em geral duas a quatro ordens de grandeza inferior à dos carvões vegetais e carvões activados, tal como se constatou neste trabalho.

Uma característica importante dos diagramas de Arrhenius mostrados é a relação inversa da constante k_1 (referida à unidade de massa) com o tamanho de partícula, a qual é visível de uma forma geral a todas as temperaturas seleccionadas. Uma vez que a redução heterogénea do NO com carbonizados envolve a adsorção química das moléculas do gás sobre os locais activos à superfície interna e externa do sólido, este comportamento deverá relacionar-se com o efeito da granulometria ao nível da superfície total disponível e da forma como esta se oferece ao ataque do gás reagente. De facto, as implicações práticas desta observação são bastante relevantes, quer em termos da operacionalização de reactores químicos quer em termos da selecção de parâmetros cinéticos para efeitos de trabalhos de modelação e do projecto de equipamentos. Em suma, considerando a importância de se dispor de parâmetros cinéticos intrínsecos (i.e. independentes do tamanho de partícula), a questão que se coloca é saber qual a granulometria mais adequada à caracterização cinética da reacção heterogénea em estudo. Repare-se que a constante cinética referida à área BET apresenta o mesmo comportamento em relação ao tamanho de partícula.

Tal como foi referido no Capítulo 2, a área específica superficial duma partícula (S_t) recebe a contribuição da área específica interna (S_v), ditada pela estrutura da matriz porosa e independente da granulometria, e da área específica externa (S_e), relacionada com o estado de divisão do sólido e, portanto, dependente do tamanho de partícula.

Assim, a área total disponível numa partícula, por unidade de massa, relaciona-se inversamente com a granulometria através da área externa. No geral, a área externa das partículas é uma pequena fracção da área específica total, que certamente é o caso dos carbonizados M2D e A1D, contudo a contribuição actual de S_e para S_t depende da porosidade e da distribuição de dimensões de poros da partícula (p.e. no caso numa partícula sem porosidade a área específica total é igual à área específica externa). Nestas condições, o efeito do tamanho de partícula em S_t é mais evidente no caso de partículas menos porosas, nas quais a área externa tem uma contribuição mais relevante para a superfície total disponível.

Por outro lado, a análise de sensibilidade efectuada ao modelo homogéneo (ver ponto 4.1) mostrou que, para uma determinada temperatura e estrutura interna, o tamanho de partícula condiciona a acessibilidade do NO à superfície interior, isto é, em termos relativos o perfil de concentração do NO é mais acentuado numa partícula grande. Assim, o factor de eficiência diminui com o aumento do tamanho de partícula, traduzindo o facto da velocidade média de reacção química na partícula decrescer (i.e. $\eta \cdot k_1$ é menor) e do ataque do gás reagente se localizar cada vez mais à periferia externa. O perfil de concentração do gás pode então ser visto como uma indicação da eficiência com que a área interna da partícula participa na reacção química, relativamente à área externa. De facto, na presença de gradientes de concentração a oportunidade da superfície ser gasificada diminui no sentido do interior da partícula, dado que a abundância do gás reagente é cada vez menor (repare-se que no limite, a temperaturas muito altas, somente a superfície externa participa na reacção). Neste panorama, e deixando de parte o efeito do tamanho de partícula ao nível da transferência de massa na camada limite, pode dizer-se que a eficiência da participação da área externa na reacção química é independente do tamanho de partícula, mas a área interna participa de uma forma mais eficiente no caso das partículas mais pequenas.

Em resumo, para uma determinada massa de sólido reactivo, quanto menor o tamanho de partícula maior a área superficial disponível (sendo efeito mais visível no caso de partículas menos porosas) e também mais eficiente é a sua participação na reacção química. Neste sentido, compreende-se que durante os ensaios experimentais de gasificação de carbonizados em leito fluidizado, sensivelmente com a mesma massa de partículas e à mesma temperatura, a conversão de NO se tenha mostrado superior no caso dos ensaios com as granulometrias mais baixas (Figuras 4.14 a 4.17), revelando maior velocidade de reacção química nestas condições. Naturalmente, esta evidência

experimental traduz-se numa relação inversa da constante de velocidade com o tamanho de partícula, tal como é possível observar nas Figuras 4.23 a 4.26.

A discussão anterior permite também explicar o facto de, no geral, o efeito da granulometria em k_1 ser mais evidente nos ensaios com os carbonizados G5D e P0D (note-se que A1D e M2D revelam o efeito da granulometria sobretudo às temperaturas mais altas). Com efeito, tratando-se de materiais sólidos com uma porosidade muito baixa (apenas 8 % no caso de P0D), a contribuição da área externa para S_t torna-se mais relevante, fazendo com que a superfície total disponível das partículas seja mais dependente do tamanho de partícula no caso destes carbonizados. Nestas condições, a granulometria apresenta maior impacto na velocidade de reacção química heterogénea, ou seja, na constante cinética k_1 (Figuras 4.23 a 4.26).

Tal como foi dito atrás, no caso dos carbonizados A1D e M2D o efeito do tamanho de partícula em k_1 é mais evidente às temperaturas mais altas (Figuras 4.25 e 4.26). Em relação a este caso, importa salientar que estes materiais são muito porosos (> 60 %), sendo a área interna muito superior à área externa (ver Tabela 3.3), pelo que o tamanho de partícula tem um efeito reduzido ao nível da superfície total disponível. Assim, a observação de que o efeito da granulometria na constante cinética está associado à temperatura, deverá relacionar-se com o efeito da velocidade de reacção química ao nível do perfil de concentração de NO na matriz porosa, e, portanto, ao nível da eficiência com que a área interna participa na reacção. Segundo os resultados do modelo teórico, às temperaturas mais baixas o factor de eficiência da reacção do NO com os carbonizados A1D e M2D apresenta valores próximos da unidade a todas as granulometrias (Figuras 4.29 e 4.30), pelo que a concentração do NO em qualquer ponto da partícula deverá ser comparável à concentração observada à superfície externa. Nestas circunstâncias, S_v e S_e dispõem de condições semelhantes para participar na reacção química, pelo que, sendo S_v muito superior a S_e , o tamanho de partícula tem um efeito reduzido ao nível de k_1 . Contudo, às temperaturas mais altas os factores de eficiência da reacção mostram que o perfil de concentração do NO no interior é bastante acentuado e difere muito entre granulometrias, fazendo com que S_v participe de uma forma menos eficiente na reacção química, por comparação com S_e . Esta situação traduz, portanto, uma diminuição do protagonismo da área interna com o aumento da temperatura, fazendo com que a granulometria tenha um efeito crescente na velocidade de reacção química. Com efeito, este fenómeno observou-se sobretudo nos carbonizados A1D e M2D, dado estes se terem mostrado mais reactivos (i.e. permitem maiores velocidades de reacção química e gradientes de concentração de NO mais acentuados).

Em relação às condicionantes da difusão do NO na matriz porosa ao nível da velocidade média de reacção química heterogénea (avaliadas através do factor de eficiência), a aplicação do modelo teórico aos dados experimentais obtidos por Matos (1995) permitiu constatar que o efeito é mais pronunciado nos ensaios com os carbonizados mais reactivos, com as granulometrias maiores e às temperaturas mais altas (Figuras 4.27 a 4.30). Efectivamente, no caso dos ensaios com G5D e P0D, com velocidades de reacção química bastante baixas, os factores de eficiência mostraram-se próximos da unidade na maioria dos ensaios experimentais; porém, no caso de A1D e M2D, com velocidades de reacção química bastante superiores, apenas nas granulometrias menores é possível admitir a ausência de gradientes de concentração de NO, e no caso de M2D somente até 815 °C. De facto, é curioso constatar que mesmo na presença de partículas muito porosas e com boas condições de acessibilidade para o agente de gasificação (caso de A1D e M2D), desde que a velocidade de reacção química seja elevada o transporte difusivo do gás não consegue impedir o estabelecimento de perfis de concentração acentuados dentro das partículas (repare-se que apesar de G5D e P0D apresentarem uma estrutura interna extremamente compacta, o resultados do modelo apontam para a inexistência de perfis de concentração de NO, a despeito da granulometria e da temperatura). Deste modo, parece que a difusividade efectiva do gás nos materiais é muito menos relevante que a velocidade de reacção química (i.e. a reactividade dos carbonizados), sendo esta última a controlar as condições do ataque do NO nas partículas reactivas.

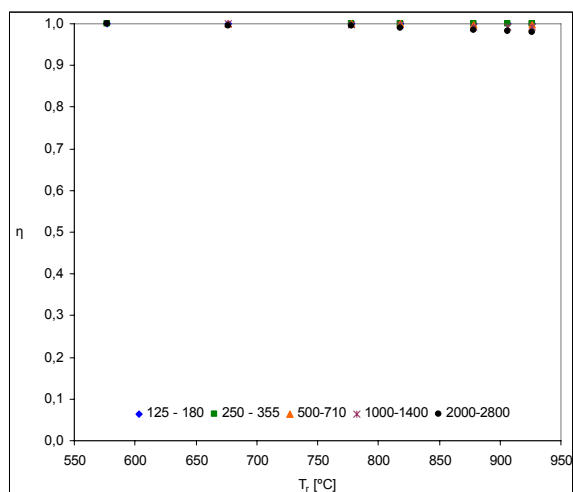


Figura 4.27 – Factores de eficiência da reacção heterogénea de 1ª ordem do NO com G5D.

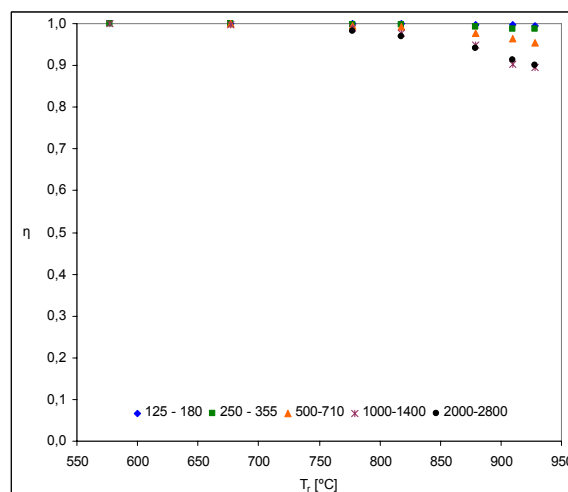


Figura 4.28 - Factores de eficiência da reacção heterogénea de 1ª ordem do NO com P0D.

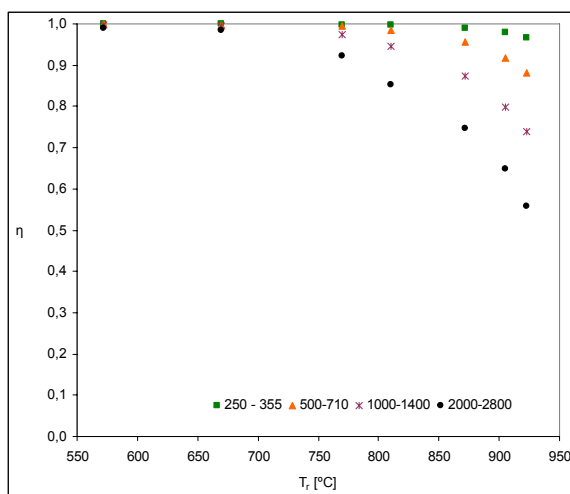


Figura 4.29 - Factores de eficiência da reacção heterogênea de 1ª ordem do NO com A1D.

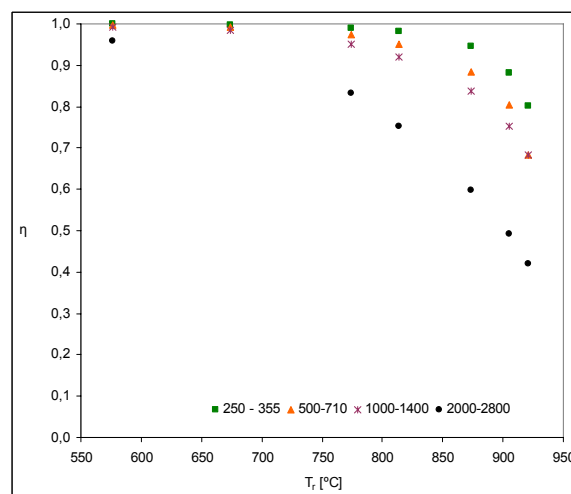


Figura 4.30 - Factores de eficiência da reacção heterogênea de 1ª ordem do NO com M2D.

De acordo com a análise anterior, pode concluir-se que os processos que envolvem reacções heterogêneas são beneficiados na presença de materiais com granulometrias mais pequenas, por várias razões: (i) o estado de divisão do sólido aumenta a superfície total disponível por unidade de massa, sobretudo no caso de materiais menos porosos, aumentando assim as oportunidades de contacto entre os reagentes; (ii) a uma dada temperatura, as partículas mais pequenas favorecem o transporte difusivo do gás reagente na matriz porosa, permitindo que a superfície interna participe de uma forma mais eficiente na reacção química (eventualmente com a mesma eficiência da superfície externa); e (iii) o factor de eficiência é menos sensível à temperatura no caso das partículas mais pequenas, tomando valores próximos da unidade numa gama de temperatura mais alargada. Pelas mesmas razões, pode-se concluir que as partículas de menores dimensões são mais adequadas à determinação de parâmetros cinéticos intrínsecos de reacções heterogêneas (no limite, uma partícula infinitamente pequena apresentaria uma área interna desprezável face à área externa, tornando negligenciáveis os efeitos de transferência de massa no interior da partícula). Para além disso, na presença de granulometrias pequenas as condições de transferência de massa do gás reagente na camada limite são claramente beneficiadas.

Neste sentido, seleccionaram-se os resultados do modelo teórico com as granulometrias mais baixas (125-180 μm no caso de G5D e P0D; 250-355 μm no caso de A1D e M2D) para descrever o comportamento da constante cinética k_1 (em massa) com a temperatura (Figura 4.31).

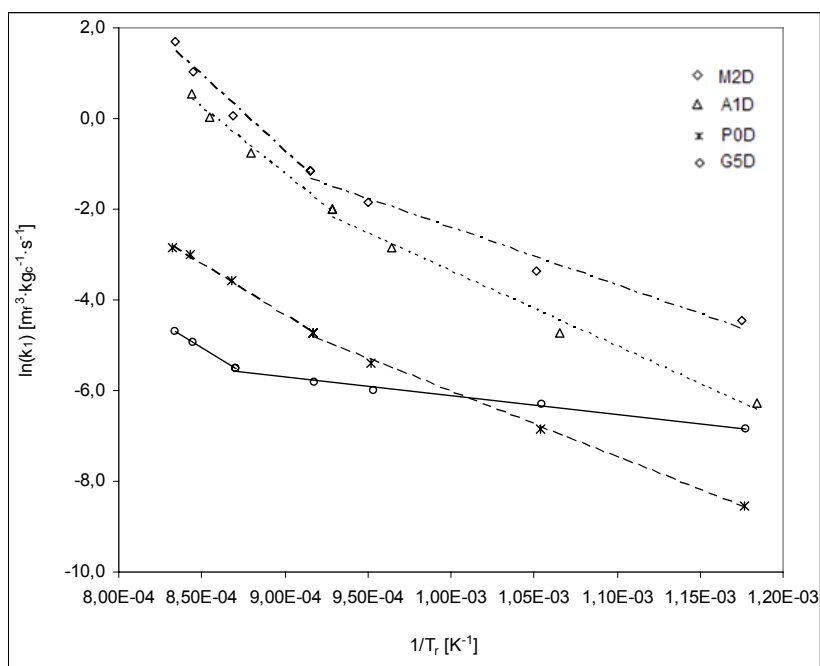


Figura 4.31 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética (em massa) da reacção heterogénea de 1ª ordem do NO com os carbonizados M2D, A1D, P0D e G5D (pontos experimentais e respectivas regressões lineares).

A Figura 4.31 mostra a existência de duas regiões de temperatura onde a relação de k_1 com a temperatura pode ser descrita pela Equação de Arrhenius. Este comportamento é característico da redução heterogénea do NO com carbonizados, sendo caracterizado por um aumento significativo da energia de activação (E_a) para temperaturas acima de um determinado limiar. Atendendo à revisão bibliográfica sobre este assunto realizada por Aarna & Suuberg (1997), verifica-se que esta alteração do comportamento de k_1 com a temperatura (i.e. alteração de E_a) tem sido observada num intervalo de temperatura entre $\sim 580^\circ\text{C}$ e $\sim 800^\circ\text{C}$. Efectivamente, neste trabalho observou-se que a “quebra” no diagrama de Arrhenius ocorre sensivelmente na gama $815\text{--}875^\circ\text{C}$, com valores bastante semelhantes nos carbonizados A1D, M2D e P0D. Porém, no caso de P0D a distinção das duas regiões de temperatura no diagrama de Arrhenius é menos evidente, e a relação de k_1 com a temperatura poderia ser descrita razoavelmente por uma única recta.

A explicação que tem sido dada para este fenómeno relaciona-se com o mecanismo da redução heterogénea do NO (i.e. motivos cinéticos) (Aarna & Suuberg, 1997), em particular com a possibilidade de ocorrerem complexos (-CO) à superfície dos carbonizados (ver ponto 2.3.1). De facto, pensa-se que a baixa temperatura a velocidade da reacção é controlada pela desorção dos complexos (-CO); contudo, a alta temperatura não existem condições para a presença de (-CO) à superfície, permitindo ao NO aceder

directamente à superfície limpa dos carbonizados. Com efeito, existem inclusivamente evidências experimentais que apontam para um aumento da velocidade da reacção heterogénea do NO com carbonizados previamente sujeitos a um tratamento térmico destinado a libertar a superfície dos complexos (-CO) (Aarna & Suuberg, 1997). Contudo, o efeito da limpeza da superfície na velocidade de reacção foi observado somente às temperaturas mais baixas, o que reforça a hipótese do comportamento singular do diagrama de Arrhenius ser devido ao facto dos complexos (-CO) controlarem a velocidade da reacção na região de temperaturas baixas.

A Tabela 4.1 resume os parâmetros cinéticos (i.e. energia de activação e factor pré-exponencial) da redução heterogénea do NO com os carbonizados em estudo, para as duas regiões de temperatura observadas na Figura 4.31 (por simplicidade denominaram-se estas regiões de “Alta temperatura” e “Baixa temperatura”). Atendendo à análise anterior sobre a reactividade dos carbonizados, verifica-se também que k_0 tende a reflectir a capacidade dos materiais intervirem na reacção. De facto, em ambas as regiões de temperatura, k_0 apresenta-se várias ordens de grandeza superior no caso de M2D e A1D face a P0D e G5D. Por outro lado, a energia de activação deverá relacionar-se antes com aspectos mecanísticos da reacção química e em geral não apresenta qualquer relação com o *rank* ou reactividade dos materiais (Aarna & Suuberg, 1997). Os valores de E_a estimados neste trabalho são comparáveis aos obtidos noutros trabalhos, com grafites e outros carbonizados, que apontam para valores de 5-88 kJ·mol⁻¹ na região a “Baixa temperatura” e de 64-245 kJ·mol⁻¹ na região de “Alta temperatura” (Aarna & Suuberg, 1997).

Tabela 4.1 – Parâmetros cinéticos da reacção heterogénea do NO com os carbonizados em estudo (constantes cinéticas referidas à unidade de massa).

Carbonizado	Granulometria [μm]	Alta temperatura *				Baixa temperatura *			
		k_0 [m _f ³ ·kg _c ⁻¹ ·s ⁻¹]	E_a [kJ·mol _A ⁻¹]	n	R ²	k_0 [m _f ³ ·kg _c ⁻¹ ·s ⁻¹]	E_a [kJ·mol _A ⁻¹]	n	R ²
M2D	250-355	5,42E+12	277	4	0,97	2,87E+04	105	4	0,98
A1D	250-355	6,81E+10	207	4	0,99	5,38E+05	138	4	0,99
P0D	125-180	8,82E+06	188	4	0,99	5,50E+03	120	4	0,99
G5D	125-180	1,50E+06	189	3	0,99	7,15E+00	35	5	0,99

* Ver as correspondentes regiões de temperatura no diagrama de Arrhenius apresentado na Figura 4.31.

4.4.2.3 *Estudo da área activa de partículas de carbonizados*

O interesse do estudo da área específica de carbonizados que participa numa reacção química heterogénea (i.e. a área que se apresenta activa para efeitos da gasificação das partículas) prende-se com a necessidade de calcular parâmetros cinéticos intrínsecos e de esclarecer a sua utilização em modelos. De facto, no ponto anterior mostrou-se que a constante k_1 (em massa) era dependente da granulometria, apesar de ter sido calculada através dum procedimento destinado a despistar os efeitos da transferência de massa do NO no interior das partículas. Com efeito, apesar de se ter considerado inclusivamente o efeito do tamanho de partícula ao nível da difusão do NO na matriz porosa (através do módulo de Thiele) e, portanto, ao nível da velocidade média de reacção química, constatou-se que k_1 era ainda assim dependente da granulometria.

A análise dos diagramas de Arrhenius mostrou que a constante cinética é superior para as granulometrias menores e diminui progressivamente com o aumento do tamanho de partícula. O facto das partículas menores melhorarem as condições de transferência de massa do NO na matriz porosa e na camada limite, sugere que a constante cinética tende para o valor intrínseco quando o tamanho de partícula diminui. Nesta situação os fenómenos de transferência deverão ser negligenciáveis, fazendo com que a toda a superfície da partícula disponha de condições semelhantes para participar na reacção química. No seguimento destas observações, propôs-se a selecção dos resultados experimentais com as granulometrias menores para efeitos do cálculo dos parâmetros cinéticos intrínsecos da redução heterogénea do NO com carbonizados (Tabela 4.1). Na verdade, é possível constatar que, em geral, os trabalhos experimentais relacionados com a caracterização de cinéticas heterogéneas de gasificação de carbonizados escolhem granulometrias pequenas (Bárea et al. 2007), possivelmente em resultado de interpretações idênticas.

A bibliografia consultada permitiu verificar que o efeito do tamanho de partícula ao nível da velocidade média de reacção química, e a sua relação com as condições do ataque do gás reagente nas partículas, é um assunto raramente abordado e mal esclarecido. Também Aarna & Suuberg (1997), após uma revisão sobre cinéticas heterogéneas, alertaram para o facto destas questões não serem discutidas suficientemente na literatura. Uma vez que a aplicação do modelo homogéneo (i.e. um modelo de reacção química heterogénea acompanhada de difusão do gás reagente nos poros da partícula) aos resultados experimentais permitiu identificar uma relação clara de k_1 com a granulometria, surge desde logo a necessidade de estudar uma metodologia que permita incorporar este fenómeno em modelos de reacções gás-sólido.

Neste sentido, importa esclarecer que a velocidade média de reacção química em massa (total) se relaciona com a velocidade média de reacção química em área (total) através da Eq. (4.1). As correspondentes constantes cinéticas em massa (k_1) e em área (k_1') podem ser relacionadas pela Eq. (4.2), atendendo à Eq. (2.66) para a superfície física total duma partícula disponível para reacção química. De acordo com o ponto 2.6.1, optou-se por traduzir a área específica interna das partículas pela área BET (Tabela 3.3).

$$\eta \cdot k_1 \cdot C_c^S = \eta \cdot k_1' \cdot C_c^S \cdot S_t \quad \text{Eq. (4.1)}$$

$$k_1 = k_1' \cdot (S_e + S_v) \quad \text{Eq. (4.2)}$$

Nestas condições, em rigor a constante k_1' depende também da granulometria através da relação que se pode estabelecer entre S_e e o tamanho de partícula (Eq. 2.67). Contudo, na presença de partículas reactivas cuja área interna seja muito superior à área externa, o efeito da granulometria em k_1' deverá ser irrelevante, pelo que a constante cinética em área deverá apresentar um comportamento idêntico a k_1 . De facto, uma avaliação do comportamento de k_1' com a temperatura permitiu concluir que, mesmo no caso dos carbonizados menos porosos (em especial P0D), a constante cinética referida à superfície total também mostra uma dependência da granulometria. De acordo com análise a propósito de k_1 (ver ponto 4.4.2.2), pensa-se que com o aumento da granulometria a área interna não participa de igual modo na reacção química, havendo a considerar um perfil de concentração do reagente gasoso e até especificidades em termos da reactividade dos carbonizados. Deste modo, a diminuição de k_1 e k_1' com a granulometria pode ser vista como o resultado de não se ter considerado o efeito do tamanho de partícula ao nível da eficiência com que a “massa interna” ou a área interna das partículas participa na reacção. De facto, caso se considere que o aumento da granulometria se traduz numa diminuição da velocidade de reacção química e da eficiência com que S_t participa na reacção, constata-se que o efeito global é no sentido duma redução da dependência de k_1' (ou k_1) em relação à granulometria.

Numa tentativa de contemplar as condições de reacção química nas partículas ao nível da área interna que participa na reacção, Hayhurst (2000) propôs que a Eq. (4.1) fosse modificada, passando o factor de eficiência a multiplicar somente a área interna (Eq. 4.3). Reconhece-se que o comportamento desta equação observa de alguma forma a lógica apontada na análise anterior, uma vez que o factor de eficiência relaciona o perfil de concentração do gás reagente com a velocidade de reacção química e o tamanho de

partícula. De facto, quer o aumento da temperatura quer o aumento do tamanho de partícula conduzem a uma diminuição do factor de eficiência, o que segundo a Eq. (4.3) se traduz numa redução da área interna que participa na reacção. Naturalmente que, nestas condições, a constante k_1' da Eq. (4.3) deverá basear-se apenas na área activa das partículas ($A_t = A_v + A_e$), sendo independente da granulometria; por outro lado, admite-se também que a área externa participa na reacção com eficiência unitária. Contudo, parece inadequado admitir que o factor de eficiência é uma medida directa da área activa das partículas, uma vez que o conceito foi desenvolvido somente para determinar a velocidade média de reacção química na partícula.

$$\eta \cdot k_1 \cdot C_c^S = k_1' \cdot C_c^S \cdot (S_e + \eta \cdot S_v) \quad \text{Eq. (4.3)}$$

De facto, admite-se que a área interna activa (A_v) numa partícula possa ser estimada através dum processo de integração numa curva de eficiência de participação da área (seja a função Ψ), cujo resultado seja a eficiência média de participação de S_v (ver Eq. 4.4). A forma actual de Ψ deve reflectir as condições de reacção química na partícula, nomeadamente em termos da localização do ataque do gás reagente, e deverá apresentar um comportamento idêntico ao do factor de eficiência. Ψ poderá ser uma função da concentração e do perfil de concentração actual do gás reagente, da estrutura interna da partícula (porosidade, dimensão dos poros, dimensão fractal, etc.), da natureza do gás reagente, da abundância (e natureza) de locais activos, etc. Contudo, parece não existir ainda uma compreensão detalhada dos mecanismos que governam a interacção dum gás específico com uma superfície sólida, nomeadamente em termos da selectividade do ataque do gás em determinados locais activos da superfície. Por exemplo, tem sido sugerido que existem diferentes tipos de locais activos envolvidos na gasificação de carbonizados com NO e O₂; por outro lado, o tratamento térmico de carbonizados parece reduzir a reactividade dos materiais, embora o efeito dependa também do agente de gasificação utilizado (Aarna & Suuberg, 1997). A forma como estes fenómenos se traduzem em termos da área activa dos carbonizados é ainda um assunto mal esclarecido.

$$A_v = \int_0^{r_c} S_v \cdot \Psi(C_c, C_s, r_c, T_r, k_1, \chi_c, D, \bar{r}_0, \text{gás}, r, \dots) \cdot dr \quad \text{Eq. (4.4)}$$

Matos et al. (1991) desenvolveram um procedimento estatístico de optimização para o cálculo da área interna activa de partículas de carbonizados (A_v), a partir dum conjunto

de valores de k_1' para diferentes granulometrias e sensivelmente à mesma temperatura. Este modelo surgiu do entendimento do facto da constante de velocidade referida apenas à área activa (A_t) ser independente do tamanho de partícula, pelo que a cada temperatura o valor mais provável de A_v seria aquele que minimiza os desvios quadrados do conjunto de valores experimentais de k_1' em relação ao valor mais provável (determinado por regressão linear num diagrama de Arrhenius). Na prática, a implementação deste modelo realiza-se do seguinte modo: (i) arbitra-se um valor de A_v comum ao conjunto de granulometrias estudado e uma determinada temperatura (admite-se ainda que $A_e = S_e$); (ii) calculam-se os correspondentes valores de k_1' aquela temperatura (Eq. 4.5); (iii) determina-se por análise de regressão linear no diagrama de Arrhenius, os parâmetros a e b da recta mais provável para conjunto de valores de k_1' (Eq. 4.6); (iv) calcula-se a soma dos desvios quadrados (S_Q) entre os valores experimentais de k_1' e os respectivos valores médios ($\overline{k_1'}$) (Eq. 4.7). Para a temperatura considerada (ou intervalo de temperatura) o valor mais provável de A_v é aquele que minimiza S_Q .

$$k_1' = \frac{k_1}{A_v + A_e} \quad \text{Eq. (4.5)}$$

$$\ln\left(\overline{k_1'}\right) = \frac{a}{T} + b \quad \text{Eq. (4.6)}$$

$$S_Q = \sum \left[\ln\left(\overline{k_1'}\right) - \ln\left(k_1'\right) \right]^2 \quad \text{Eq. (4.7)}$$

No sentido de aplicar este modelo aos resultados experimentais apresentados nas Figuras (4.23 a 4.26) é necessário ter em consideração que a constante cinética da reacção do NO com os carbonizados apresentou comportamentos diferentes na região de alta e de baixa temperatura, pelo que a referida análise de regressão linear deve ser realizada em cada uma dessas regiões. A avaliação da área interna activa que minimiza S_Q foi realizada na região a alta temperatura, nos intervalos 930-875 °C e 815-775 °C, e na região a baixa temperatura, a ≈ 675 °C e ≈ 575 °C, para os diferentes carbonizados estudados.

A Figura 4.32 apresenta o somatório dos desvios quadrados para o caso dos resultados experimentais com o carbonizado M2D, onde é possível observar que o valor A_v que minimiza S_Q depende do patamar de temperatura considerado. A Tabela 4.2 apresenta os resultados deste modelo para os diferentes carbonizados.

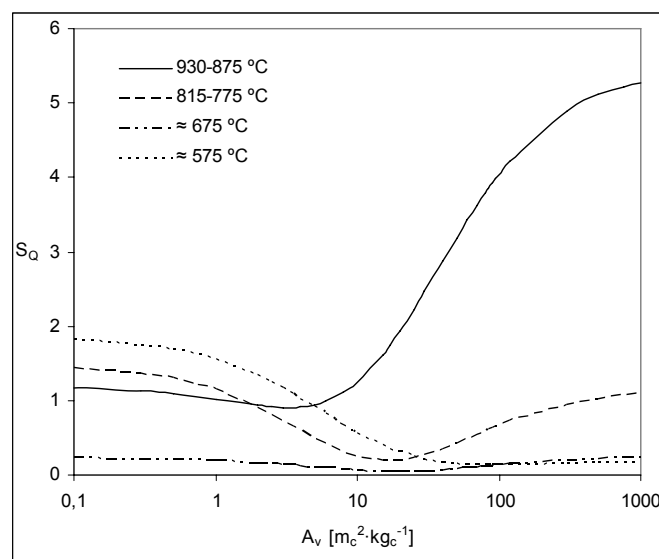


Figura 4.32 – Somatório dos desvios quadrados dos valores experimentais de k_1' em relação ao valor médio \bar{k}_1' , em função da área interna activa admitida para as partículas do carbonizado M2D.

Tabela 4.2 – Área interna activa das partículas de carbonizados (em $m_c^2.kg_c^{-1}$), calculada através do modelo de optimização proposto por Matos et al. (1991).

Carbonizado	Temperatura			
	930-875 °C	815-775 °C	≈ 675 °C	≈ 575 °C
M2D	3	17	20	85
A1D	40	510	*	*
G5D	55	20	14	2
P0D	30	15	**	**

* não se observou a minimização S_Q para valores admissíveis de A_v ;

** informação experimental insuficiente

A principal conclusão a retirar dos resultados do modelo de Matos et al. (1991) para a área interna activa de partículas de carbonizados, nas condições dos ensaios experimentais em leito fluidizado laboratorial (ver ponto 3.3.2), é que a área interna que participa na reacção química é da mesma ordem de grandeza da área externa (Tabela 4.2). Com efeito, estes resultados estão de acordo com as análises por SEM efectuadas a partículas de carbonizados parcialmente gasificadas com NO (ver ponto 3.2.2.4), as quais mostraram claramente que a 930°C a reacção química era confinada numa casca à periferia externa das partículas; porém, não é possível estabelecer uma relação lógica entre estas estimativas de A_v e os resultados do modelo homogéneo para o gradiente de concentração de NO no interior das partículas (Figuras 4.27 a 4.30), os quais nunca apontaram para que a reacção química fosse restringida numa casca exterior.

Quanto à relação de A_v com a temperatura e o tipo de carbonizado, os resultados do modelo mostraram-se inconclusivos. A área interna activa apresentou o comportamento esperado com a temperatura (i.e. A_v diminui com o aumento da temperatura) somente no caso dos carbonizados mais porosos e reactivos (M2D e A1D).

Importa referir que o modelo de Matos et al. (1991) admite que a área interna activa é independente do tamanho de partícula, na medida em que o cálculo de A_v se baseia na minimização da dispersão dos valores da constante de velocidade para as diferentes granulometrias ensaiadas. Tal como Matos et al. (1991), reconhece-se que a constante de velocidade baseada na área activa das partículas seja independente da granulometria, contudo, pensa-se que é mais adequado calculá-la a partir da informação experimental obtida nos ensaios de gasificação com a granulometria menor. Neste sentido, a concepção do modelo de Matos et al. (1991) para a área interna não se enquadra de todo na linha de raciocínio apresentada neste capítulo, nomeadamente no que toca à relação que se pensa existir entre a granulometria e a área activa das partículas de carbonizados.

Neste trabalho procurou-se desenvolver uma nova metodologia destinada ao estudo da área activa de carbonizados a partir de medidas experimentais de velocidade de reacção química heterogénea em leito fluidizado, com o objectivo de compreender melhor a sua relação com a temperatura e o tamanho de partícula. Neste sentido, importa definir uma nova variável, f , que designa a fracção da área total das partículas que participa na reacção (Eq. 4.8), e a partir da qual é possível estabelecer uma relação entre as constantes de velocidade baseadas na massa total (k_1), na área total (k_1') e na área activa (k_a) (Eq. 4.9). Para ensaios com o mesmo tipo de carbonizado e à mesma temperatura, o único pressuposto que é possível dizer sem assumir nada é que k_a é independente da granulometria, pelo que é possível estabelecer a Eq. (4.10) para o caso particular das granulometrias hipotéticas i e ii. Substituindo a Eq. (4.9) na Eq. (4.10) pode-se deduzir a Eq. (4.11), que permite relacionar a área activa de partículas com granulometrias diferentes, a partir do conhecimento das respectivas áreas totais (S_i) e das constantes de velocidade em massa (k_1). Uma vez que não é possível realizar ensaios experimentais em leito fluidizado exactamente à mesma temperatura, propõe-se usar a relação de Arrhenius para normalizar a constante k_1 referente a cada granulometria i (Eq. 4.12) para a temperatura onde se pretende aplicar esta metodologia.

O aspecto central que está na base do desenvolvimento deste modelo prende-se com a possibilidade das partículas mais pequenas permitirem aceder aos parâmetros cinéticos intrínsecos do mecanismo proposto para a redução heterogénea do NO com carbonizados, tal como se fez ampla referência. Neste sentido, nos casos em que o factor

de eficiência é próximo da unidade (i.e. a gasificação das partículas ocorre uniformemente à superfície interna e externa), pode admitir-se que toda a área disponível das partículas participa na reacção química nas melhores condições, podendo mesmo ser razoável pensar-se que a área activa é igual à área disponível ($A_t = S_t$). Nesta situação, a variável f seria também unitária e a constante de velocidade k_1' seria igual a k_a (ver Eq. 4.9), tal como se admitiu a propósito do cálculo dos parâmetros cinéticos da referida reacção heterogénea (Tabela 4.1). Deste modo, é possível avaliar o efeito da granulometria na área total activa através da Eq. (4.11), desde que se admita que a constante cinética intrínseca é estabelecida a cada temperatura pela granulometria menor (quando $\eta \approx 1$), e atendendo ao valor da constante de velocidade em massa para as restantes granulometrias ensaiadas, à mesma temperatura. Na verdade, este modelo permite também estudar de forma indirecta o efeito da temperatura na área activa, bastando para isso que seja aplicado a várias temperaturas.

$$f = \frac{A_t}{S_t} \quad \text{Eq. (4.8)}$$

$$k_a = \frac{k_1}{f \cdot S_t} = \frac{k_1'}{f} = \text{constante} \quad \text{Eq. (4.9)}$$

$$(k_a)_i = (k_a)_{ii} \quad \text{Eq. (4.10)}$$

$$\frac{(f)_{ii}}{(f)_i} = \frac{(k_1)_{ii}}{(k_1)_i} \cdot \frac{S_v + (S_e)_i}{S_v + (S_e)_{ii}} \quad \text{Eq. (4.11)}$$

$$\ln(k_1)_i = \frac{a_i}{T} + b_i \quad \text{Eq. (4.12)}$$

Os resultados deste modelo são apresentados nas Figuras 4.33 a 4.35, para o caso dos carbonizados M2D, A1D e P0D. O comportamento menos ordenado de k_1 em relação à granulometria, no caso de G5D, faz com que a aplicação da Eq. (4.12) resulte em cruzamentos de rectas no diagrama Arrhenius, o que inviabiliza o estudo de A_v . Para o carbonizado M2D o modelo foi aplicado apenas até 815 °C, dado que a temperaturas superiores o factor de eficiência mostrou-se bastante baixo. No caso de A1D e P0D foi possível realizar o estudo somente para temperaturas superiores a 775 °C, em resultado do comportamento algo avesso de k_1 a baixa temperatura e da falta de informação.

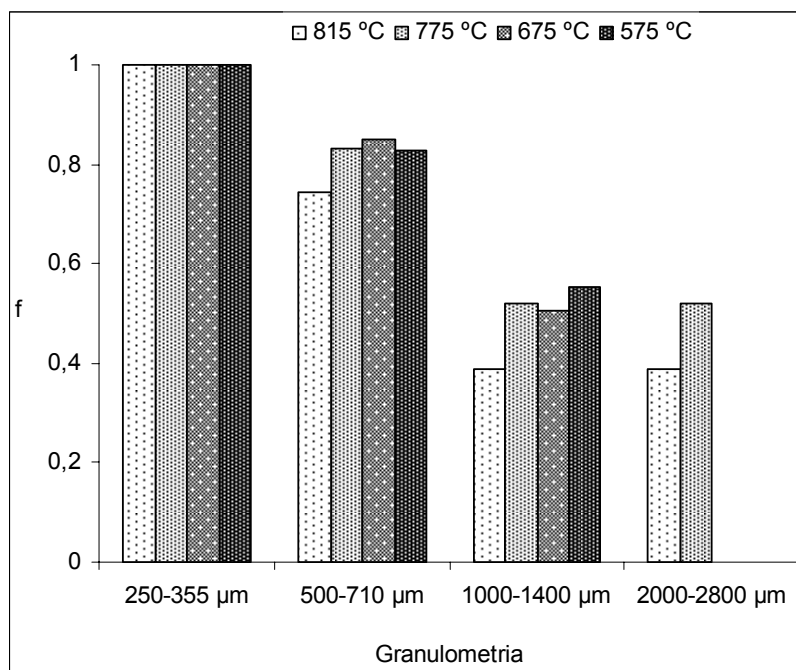


Figura 4.33 – Fracção da área total das partículas do carbonizado M2D que participa na reacção química heterogénea com o NO (admitindo que para a granulometria menor $f = 1$).

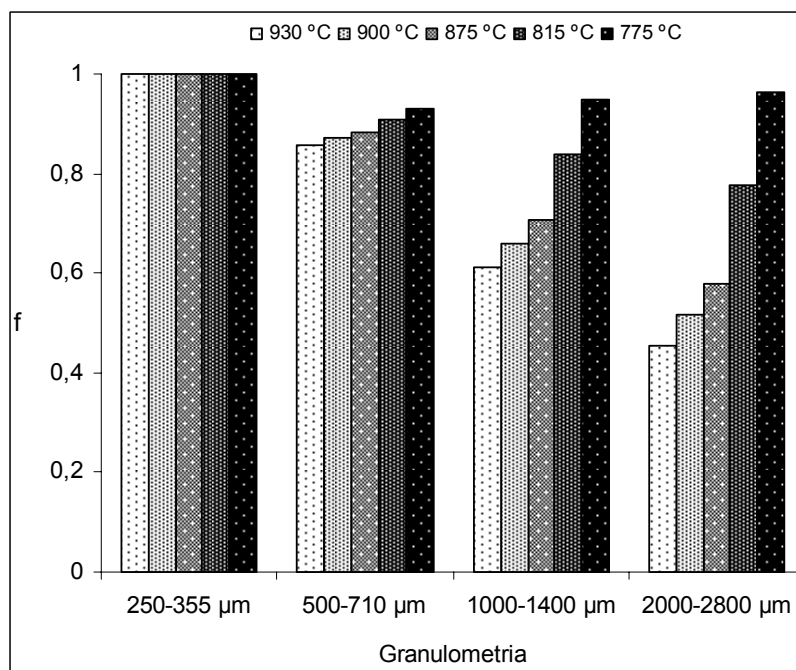


Figura 4.34 – Fracção da área total das partículas do carbonizado A1D que participa na reacção química heterogénea com o NO (admitindo que para a granulometria menor $f = 1$).

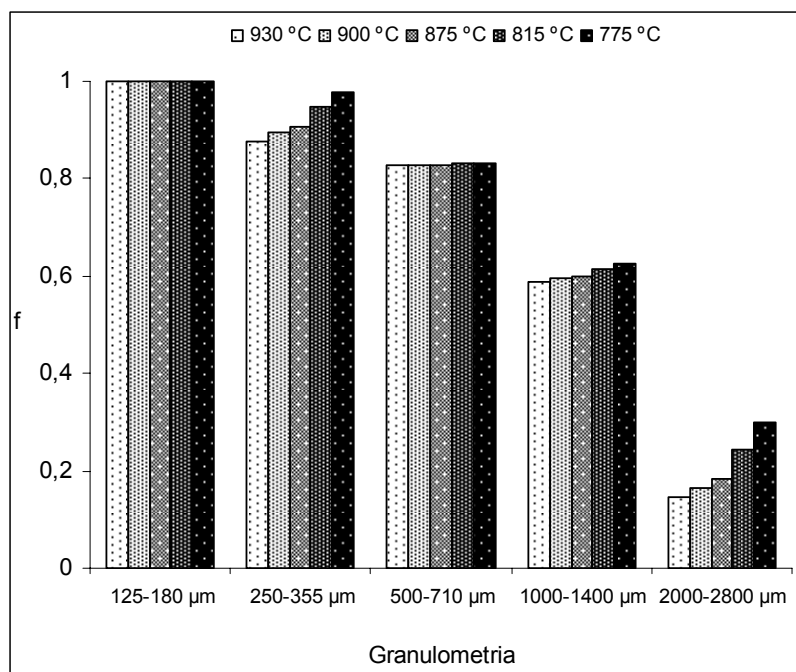


Figura 4.35 – Fracção da área total das partículas do carbonizado P0D que participa na reacção química heterogénea com o NO (admitindo que para a granulometria menor $f = 1$).

Numa análise global, os resultados do modelo proposto mostram que a área activa das partículas tende a diminuir com o aumento da granulometria e o aumento da temperatura (i.e. da velocidade de reacção química) (Figuras 4.33 a 4.35), o que está de acordo com o facto do gradiente de concentração do gás reagente ser cada vez mais acentuado nestas condições. Com efeito, o deslocamento da reacção química para a periferia exterior das partículas traduz-se numa redução da probabilidade da área interna (em geral) estabelecer contacto com o agente de gasificação, o que pode ser entendido como uma diminuição da área interna que se mostra activa para efeitos da reacção heterogénea. Por outro lado, observa-se que o efeito da temperatura na área activa é mais pronunciado no caso das granulometrias maiores, revelando maior sensibilidade do factor de eficiência em relação à velocidade de reacção química, o que também está de acordo com a análise anterior a propósito das Figuras 4.27 a 4.30.

Em relação a aspectos específicos dos carbonizados, salienta-se que a temperatura revelou maior efeito na área activa no caso dos ensaios com os carbonizados mais porosos e reactivos (M2D e A1D), cuja explicação reside também na relação entre o factor de eficiência e a velocidade de reacção química. Repara-se que, a despeito da granulometria, a área activa do carbonizado P0D revelou pouca sensibilidade em relação à temperatura, ao contrário do que se verifica nos casos de M2D e principalmente A1D.

Por outro lado, para a mesma temperatura, verifica-se que o tamanho de partícula tem um efeito preponderante na área activa, situação que não era esperada no caso do carbonizado POD. Efectivamente, a aplicação do modelo homogéneo ao carbonizado POD mostrou que o factor de eficiência era próximo da unidade a todas as granulometrias e temperaturas (apesar da porosidade muito baixa deste material), sugerindo que a gasificação ocorre uniformemente em toda a superfície disponível.

Não obstante, em termos de comportamento foi possível verificar que o modelo proposto para a área activa de partículas de carbonizados permite evidenciar a relação inversa que se pensa existir entre a área activa e a granulometria e temperatura. Para além disso, foi possível constatar que o modelo homogéneo, por si só, não permite aceder a parâmetros cinéticos intrínsecos de reacções heterogéneas, parecendo faltar desenvolver um modelo complementar para a área activa de partículas reactivas, que relacione as condições de reacção química na partícula com a eficiência com que a área interna participa na reacção, cujo comportamento deverá ser idêntico ao do factor de eficiência e a forma poderá enquadrar-se na Eq. (4.4).

4.4.2.4 *Observações experimentais versus modelo matemático*

As amostras de carbonizados analisadas pelas técnicas SEM e XPS (ver 3.2.2.4), correspondendo a partículas com 1400-2000 μm atacadas com 5000 ppmv de NO (em Argon) a cerca de 930 $^{\circ}\text{C}$, evidenciaram que a reacção heterogénea do NO com os carbonizados decorria apenas à periferia externa das partículas, permanecendo o seu interior intacto e sem vestígios da presença do gás reagente. Este fenómeno foi registado em todos os carbonizados ensaiados por Matos (1995), mostrando que a localização da reacção química é de alguma forma independente da estrutura interna dos materiais.

Por outro lado, a Figura 4.36 apresenta os resultados do modelo matemático para a concentração de NO no interior de partículas de cada tipo de carbonizado, com 2000-2800 μm e nas condições dos ensaios de gasificação a cerca de 930 $^{\circ}\text{C}$ (ver em detalhe os resultados do modelo cinético no Anexo I), os quais revelam que a gasificação dos carbonizados se desencadeia em profundidade no interior das partículas. Para além disso, constata-se também que a localização do ataque do gás reagente é sobretudo condicionada pela velocidade de reacção química, já que os perfis de NO são mais acentuados no caso dos materiais mais porosos.

Assim, os resultados do modelo teórico não traduzem as observações experimentais realizadas por SEM e XPS, tendo-se mostrado através da análise de sensibilidade ao

modelo homogéneo (ver ponto 4.1), que é possível alcançar maior concordância apenas no caso de se admitir valores bastante superiores para a constante cinética da reacção.

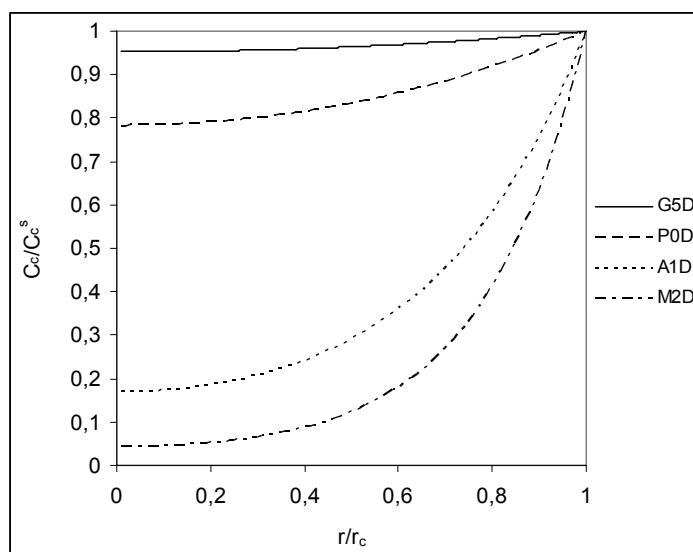


Figura 4.36 – Perfis de concentração de NO no interior de partículas de carbonizados de 2000-2800 μm , nas condições dos ensaios experimentais de Matos (1995) a 930 $^{\circ}\text{C}$.

No sentido de averiguar se as partículas de carbonizados se encontravam efectivamente à temperatura do leito, realizou-se um balanço de energia às partículas reactivas localizadas na emulsão e na presença de reacção química heterogénea com o NO.

Para partículas sólidas suspensas num escoamento gasoso turbulento e capaz de estabelecer reacção química heterogénea no interior do sólido, a transferência de energia ocorre por condução efectiva na matriz porosa (e eventualmente na camada de cinzas) e por convecção e radiação na interface gás-sólido. Assim, à semelhança da transferência de massa, o fluxo de energia pode também ser limitado a vários níveis, sendo em rigor necessário avaliar um coeficiente global que faça intervir as várias resistências (em série) à transferência de energia e os correspondentes mecanismos de transferência. Contudo, é possível utilizar modelos mais simples de balanço energético para uma partícula de carbonizado, sujeita a reacção química exotérmica e em estado estacionário, admitindo que a dissipação da energia térmica gerada na partícula ocorre apenas por condução de calor através da camada limite e por radiação. Apesar deste modelo não considerar a dinâmica do escoamento gasoso envolvente (velocidade, turbulência, etc.) e a geometria do corpo quente, oferecendo assim uma descrição incompleta do fenómeno, é ainda assim adequado à avaliação da temperatura máxima expectável para as partículas

reactivas (i.e. o objectivo presente), tendo sido também usado noutros trabalhos, como por exemplo Tarelho (2001).

Do ponto de vista da energia térmica libertada pela reacção química, considerou-se que a gasificação do carbono sólido com NO dava origem a N_2 e CO_2 , de acordo com a estequiometria da equação R (3.8), dado apresentar uma entalpia⁸ de reacção mais alta na gama de temperatura com interesse. A entalpia de reacção padrão (a 1 atm) a qualquer temperatura pode ser determinada a partir da correspondente entalpia de reacção a 298 K ($\Delta H_{r, 298K} = 287 \text{ kJ/mole}_{NO}$) e dos calores específicos dos reagentes e produtos à temperatura actual, $c_{pi}(T)$, de acordo com a Eq. (4.13),

$$\Delta H_{r, T}^{\circ} = \Delta H_{r, 298K}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta c_p^{\circ} \cdot dT \quad \text{Eq. (4.13)}$$

onde Δc_p é dado pela Eq. (4.14),

$$\Delta c_p^{\circ} = \sum_i v_i \cdot c_{pi}(T) \quad \text{Eq. (4.14)}$$

em que v_i são os coeficientes estequiométricos referidos a cada mole de NO.

Para o modelo simplificado, o balanço energético à partícula de carbonizado em estado estacionário é dado pela Eq. (4.15),

$$\eta \cdot k_1 \cdot C_c^s \cdot \Delta H_{r, T_c}^{\circ} \cdot \frac{r_c \cdot \rho_c}{3} = \frac{k_g}{r_c} \cdot (T_c - T_r) + \varepsilon_c \cdot \sigma \cdot (T_c^4 - T_r^4) \quad \text{Eq. (4.15)}$$

em que k_1 pode ser determinado a partir da Equação de Arrhenius e dos parâmetros da Tabela 4.1; η e C_c^s são dados pelas Eq. (2.87) e (2.90); k_g é a condutividade da mistura gasosa envolvente das partículas (considerou-se apenas Argon), podendo ser calculada por polinómios interpoladores dados por Matos (1998); ε_c é a emissividade das partículas reactivas ($\approx 0,85$); e σ é a constante de Stefan-Boltzman ($= 5,69E-8 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$). A Eq. (4.14) pode ser resolvida por um procedimento iterativo que converge rapidamente, partindo duma estimativa inicial para T_c e calculando a cada passo os parâmetros relacionados com os fenómenos de transferência (k_g e Sh) (à temperatura média entre T_c e T_r), a entalpia de reacção (a T_c) e a velocidade média de reacção química (a T_c).

Este modelo foi aplicado ao cálculo da temperatura de partículas de carbonizados pertencentes às granulometrias 2000-2800 μm e 500-710 μm , para o caso dos ensaios a

⁸ Em rigor, trata-se duma variação de entalpia.

930 °C (i.e. a temperatura do leito) e admitindo duas concentrações de NO na emulsão, de 0,2 % e 1 %. Deste modo, foi possível averiguar também a sensibilidade do modelo quanto à velocidade média de reacção química nas partículas, tal como documenta a Tabela 4.3. Salienta-se que este modelo simplificado não permite realizar uma discussão detalhada sobre as especificidades da transferência de energia na emulsão dum leito fluidizado, nomeadamente em termos do efeito do tamanho de partícula nas condições de dissipação de energia para o leito.

Tabela 4.3 – Diferença máxima de temperatura (ΔT) entre as partículas de carbonizados e a emulsão do leito fluidizado, no caso dos ensaios a 930 °C.

Carbonizado	M2D		A1D		G5D		P0D	
Concentração NO	0,2%	1,0%	0,2%	1,0%	0,2%	1,0%	0,2%	1,0%
	ΔT [°C]		ΔT [°C]		ΔT [°C]		ΔT [°C]	
2000-2800 μm	+ 0,74	+ 3,13	+ 0,81	+ 3,49	+ 0,17	+ 0,27	+ 0,20	+ 0,40
500-710 μm	+ 0,9	+ 4,05	+ 0,75	+ 3,19	+ 0,28	+ 0,30	+ 0,20	+ 0,40

O balanço energético efectuado a partículas de cada tipo de carbonizado, para as condições dos ensaios experimentais de Matos (1995), com uma concentração de NO muito baixa (≈ 2000 ppmv) e a 930 °C, permitiu concluir que a temperatura das partículas pode ser considerada igual à temperatura do leito, validando assim o principal pressuposto do modelo teórico de gasificação de carbonizados apresentado neste trabalho. De facto, o estabelecimento de condições isotérmicas no leito fluidizado era também um dos objectivos da estratégia adoptada por Matos (1995) para a realização dos trabalhos experimentais (ver ponto 3.3.2.2).

Foi testada também a hipótese da concentração de NO no leito ser bastante superior (1 % em Argon), já que as amostras de carbonizados analisadas por SEM e XPS tinham sido sujeitas ao ataque com 0,5 % de NO em Argon, e também a 930 °C, tendo o modelo mostrado que era insignificante para efeitos da temperatura das partículas (Tabela 4.3).

Capítulo 5 - Conclusões

Neste trabalho procurou-se desenvolver e documentar um conjunto de modelos específicos destinado ao estudo detalhado de reacções heterogéneas de gasificação de carbonizados, a decorrer na emulsão dum leito fluidizado borbulhante. Neste sentido, houve a necessidade de organizar o estudo dos fenómenos intervenientes em quatro escalas de modelação, tornando possível aceder a aspectos específicos do ambiente reactivo a partir dum conjunto de observações macroscópicas relativas às condições de operação do reactor (conversão química, temperatura, caudal de gás, etc.). Em primeiro lugar, estabeleceu-se um balanço mássico para reagente gasoso no leito fluidizado (escala IV), incorporando no modelo as medidas experimentais realizadas durante o ensaio do reactor; posteriormente, a utilização dum modelo analítico de leito fluidizado, assente na teoria das duas fases de Davidson & Harrison (1963), permitiu determinar as condições de concentração local (ou *bulk*) do reagente gasoso na emulsão e nas bolhas (escala III); em relação à transferência de massa na camada limite das partículas reactivas, estabeleceu-se um modelo que permite representar a espessura da camada limite, o perfil de concentração do reagente gasoso e o respectivo fluxo mássico em direcção à superfície externa das partículas (escala II); finalmente, usou-se um modelo de reacção química heterogénea (modelo homogéneo) para descrever as condições do ataque do gás reagente no interior das partículas (escala I). Os trabalhos de modelação nas diferentes escalas foram ainda integrados num procedimento destinado à avaliação da importância relativa das limitações cinéticas, de transferência de massa e hidrodinâmicas, para o desaparecimento do gás reagente no leito fluidizado, tal como havia proposto Matos (1995), possibilitando assim determinar os parâmetros cinéticos intrínsecos da reacção química.

No seguimento dos trabalhos de Matos (1995), que apontam para uma discrepância entre os resultados de análises SEM e XPS a partículas de carbonizados gasificadas com NO e os resultados dum modelo matemático de reacções heterogéneas em leito fluidizado, realizou-se uma análise de sensibilidade ao modelo homogéneo no sentido de compreender melhor estas evidências. Partindo do pressuposto que a redução

heterogénea do NO com carbonizados é de primeira ordem em relação ao gás, esta análise permitiu constatar que o factor de eficiência se relaciona inversamente com o tamanho de partícula, a difusividade efectiva do gás reagente na matriz porosa e a velocidade de reacção química, apesar da relação se ter mostrado muito mais evidente no caso das partículas de maiores dimensões. De facto, para as partículas mais pequenas (sensivelmente $r_c < 1 \text{ mm}$) o ataque do gás reagente tende a ocorrer uniformemente à superfície interna e externa, a despeito da estrutura da matriz porosa e da velocidade de reacção química, sendo que o factor de eficiência se mostrou sempre próximo da unidade; porém, acima do patamar de cerca $r_c = 1 \text{ }\mu\text{m}$ as condições de reacção química mostraram-se bastante sensíveis em relação à difusividade efectiva e à constante cinética, e facilmente podem ser criadas condições para que a gasificação não atinja o centro das partículas. Por outro lado, uma avaliação da velocidade de reacção química necessária de atingir numa partícula de M2D, com $r_c = 700 \text{ }\mu\text{m}$ e a 930°C , para que a gasificação fosse confinada numa casca de $10 \text{ }\mu\text{m}$ à periferia exterior, tal como observou Matos (1995), permitiu concluir que a constante cinética deveria ser quatro ordens de grandeza superior ao valor calculado.

A aplicação da equação da continuidade em estado transiente ao estudo da difusão do NO no interior de partículas porosas, na ausência de reacção química, evidenciou que a progressão do gás nos poros da partícula é muito rápida, mesmo em situações com valores baixos de difusividade efectiva ($\approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Em particular, estima-se que nas condições dos ensaios experimentais de Matos (1995), com uma concentração baixa de NO ($\approx 2000 \text{ ppmv}$) e admitindo a ausência de reacção química, o gás alcance o centro das partículas numa pequena fracção de segundo e a situação de equilíbrio seja também atingida em menos de 1 s. Efectivamente, esta análise permite perceber melhor o papel da reacção química na gasificação de carbonizados, nomeadamente no que diz respeito ao potencial que apresenta para “segurar” o perfil do gás reagente numa posição periférica da partícula, na medida em que este resulta duma ponderação entre a capacidade de processamento da reacção química e a capacidade de transporte difusivo da gás na matriz porosa.

Quanto ao comportamento das resistências consideradas para o consumo de NO no leito fluidizado ensaiado por Matos (1995), verificou-se que apenas nas experiências com G5D a resistência associada à velocidade média de reacção química (R1) era bastante superior (10^1 - 10^2 vezes) às resistências associadas à transferência de massa na camada limite (R2) e à hidrodinâmica do leito fluidizado (R3), a despeito da temperatura do ensaio e da granulometria. De facto, nos ensaios com P0D e especialmente com M2D e A1D,

esta situação era observada somente às temperaturas mais baixas (até 675-775 °C), tendo-se constatado que o aumento da temperatura e da granulometria conduziam rapidamente a valores comparáveis para ambas as resistências. Verificou-se ainda que nos ensaios com M2D e A1D, às temperaturas mais altas e com as granulometrias menores (i.e. quando o grau de conversão do NO era maior), existiam condições para que a velocidade global da reacção química de redução de NO fosse controlada pela resistência R3, associada possivelmente à quantidade de NO disponível no reactor. Perante estas evidências, confirma-se que o estudo experimental de cinéticas de reacções heterogéneas em leito fluidizado deve envolver uma avaliação quantitativa da contribuição dos fenómenos de transporte de massa para a velocidade de reacção química observada (i.e. aparente).

Na gama de granulometrias seleccionada, a resistência R1 mostrou-se sobretudo dependente da temperatura do ensaio e do tipo de carbonizado, já que se encontra directamente ligada à velocidade média de reacção química nas partículas; a resistência R2 apresentou grande sensibilidade quanto ao tamanho de partícula, cuja relação com as condições de transferência de massa na camada limite se estabelece em termos do Número de Sherwood; a resistência R3 surge sensivelmente constante em todos os ensaios experimentais ($\approx 1 \text{ m}_r^3 \cdot \text{m}_f^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) traduzindo o facto das condições de operação do reactor terem sido aproximadamente idênticas em todos os ensaios.

O modelo de camada limite apresentado mostrou que o aumento da granulometria dos carbonizados resulta num aumento da espessura da camada limite e em gradientes de concentração de NO mais acentuados, traduzindo maiores limitações à velocidade de transferência de massa nestas condições, tal como se referiu a propósito do modelo de resistências. Contudo, no caso de partículas grandes ($r_c > 10 \text{ mm}$) o modelo prevê que a camada limite seja apenas uma fracção do raio da partícula; para dimensões intermédias ($1 < r_c < 10 \text{ mm}$) a camada limite será da mesma ordem do raio; e para as partículas mais pequenas ($r_c < 1 \text{ mm}$) a camada limite pode ser várias ordens de grandeza superior ao raio. Para além disso, uma avaliação do comportamento da camada limite em relação às condições do escoamento gasoso envolvente das partículas, mostrou que efectivamente esta tende para infinito quando o Número de Reynolds das partículas tende para zero, tal como no caso de partículas localizadas num meio gasoso estagnado.

Relativamente à reacção heterogénea do NO com os carbonizados, a aplicação do modelo de reacções heterogéneas em leito fluidizado permitiu apurar que a constante cinética de primeira ordem, baseada na massa das partículas, era bastante dependente do material ensaiado e decrescia na ordem M2D>A1D>P0D>G5D. Na gama de

temperatura seleccionada (575-930°C) a constante cinética apresentou uma diferença de até três ordens de grandeza entre M2D (carvão vegetal desvolatilizado) e G5D (grafite desvolatilizada), reflectindo de alguma forma o arranjo estrutural da matriz sólida (p.e. em termos da organização dos átomos de carbono) dos diferentes carbonizados.

Todos os materiais testados evidenciaram uma relação inversa entre a constante de velocidade em massa e a granulometria das partículas, apesar do procedimento de cálculo utilizado envolver uma avaliação da importância dos fenómenos de transferência de massa para a velocidade de reacção química observada, nomeadamente em termos do transporte difusivo de NO nos poros das partículas (através do factor de eficiência). Com efeito, estas observações levam à conclusão de que o modelo homogéneo não permite aceder aos parâmetros cinéticos intrínsecos (independentes da granulometria) do mecanismo da reacção heterogénea do NO com o carbono sólido dos carbonizados. As pesquisas realizadas sobre o assunto apontam para que o fenómeno esteja relacionado com a influência do tamanho de partícula ao nível da área total disponível e também com a eficiência com que a área interna participa na reacção química. No caso dos carbonizados G5D e P0D, menos reactivos e com uma estrutura interna muito compacta, aponta-se para que o efeito da granulometria na constante cinética seja sobretudo devido à relação que existe entre área externa específica e o raio das partículas, dado que nestes materiais a área externa pode ser uma fracção significativa da área total disponível; por outro lado, no caso de M2D e A1D, muito reactivos e com elevada porosidade acessível (e portanto, com uma área externa desprezável face à área interna), o efeito da granulometria na constante cinética deverá relacionar-se antes com o gradiente de concentração do NO na matriz porosa, já que o fenómeno foi observado sobretudo às temperaturas mais altas. De facto, pensa-se que o factor de eficiência seja também uma indicação da eficiência com que a área interna participa na reacção química, dado que na presença de gradientes de concentração de NO a oportunidade desta ser gasificada diminui no sentido do centro das partículas. Deste modo, o protagonismo da área externa para a reacção química deverá relacionar-se inversamente com factor de eficiência, fazendo com que os materiais muito porosos e reactivos evidenciem a relação entre a granulometria e a velocidade de reacção química sobretudo às temperaturas mais altas, tal como se constatou nos ensaios com M2D e A1D.

No seguimento desta análise e atendendo também aos resultados da análise de sensibilidade ao modelo homogéneo e do modelo de camada limite, pensa-se que as partículas menores são as mais adequadas à caracterização de cinéticas de reacções heterogéneas, na medida em que favorecem a transferência de massa na camada limite

e no seu interior. Nestas circunstâncias, toda a área disponível das partículas dispõe das melhores condições para participar na reacção química, pelo que os parâmetros cinéticos calculados com estas granulometrias devem aproximar melhor os valores intrínsecos.

Os diagramas de Arrhenius para a constante cinética mostraram em todos os casos a existência de duas gamas de temperatura onde o comportamento da constante cinética com a temperatura pode ser descrito pela Equação de Arrhenius. Esta particularidade nos diagramas observou-se sensivelmente a 815 °C nos casos de M2D, A1D e POD e a 875°C no caso de G5D, tendo-se obtido energias de activação superiores na região a alta temperatura ($E_a = 190\text{-}290 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) face ao observado na região a baixa temperatura ($E_a = 35\text{-}140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Quanto ao factor pré-exponencial, em ambas as regiões se observaram valores superiores nos caso de M2D e A1D (i.e. os carbonizados mais reactivos), embora a diferença seja mais evidente na região a alta temperatura.

Neste trabalho apresentou-se também uma metodologia destinada ao estudo da área activa de carbonizados, a partir dum conjunto de valores da constante cinética em massa para diferentes granulometrias, e assumindo que os parâmetros intrínsecos da reacção heterogénea são estabelecidos pela granulometria menor. Os resultados do modelo mostram que a área activa (específica) diminui com o aumento da granulometria e da temperatura, sugerindo claramente que o perfil de concentração do NO no interior das partículas se relaciona com a eficiência com que a área interna participa na reacção. De facto, pensa-se que no âmbito da modelação das reacções heterogéneas falta definir e concretizar uma nova variável que relacione as condições de reacção química com a área activa de partículas de carbonizados, cuja funcionalidade seja idêntica à do factor de eficiência para a velocidade média de reacção química heterogénea nas partículas.

Mais uma vez se constatou que os perfis de concentração teóricos de NO no interior das partículas de carbonizados não traduzem os resultados das análises SEM e XPS apresentados por Matos (1995), na medida em que o factor de eficiência da reacção nunca se revelou suficientemente baixo para que a gasificação fosse confinada numa casca à periferia externa das partículas. Por outro lado, a aplicação dum balanço de energia às partículas reactivas apontou ainda para estas se encontrem sensivelmente à temperatura do leito, sugerindo que o pressuposto de temperatura das partículas idêntica à temperatura do leito é adequado.

É pertinente a realização dum estudo sistemático do efeito da temperatura e da granulometria (com partículas maiores) na localização do ataque do NO em partículas de carbonizados, em leito fluidizado, através das técnicas SEM e XPS, visando esclarecer a existência de penetração das partículas pelo NO às temperaturas de 600-750 °C.

Bibliografia

- Aarna I., Suuberg E. M. (1997) *A review of the kinetics of the nitric oxide – carbon reaction*, Fuel, Vol. 76, 475-491.
- Adánez J., Miranda J.L., Gavilan J.M. (1985) *Kinetics of a lignite-char gasification by CO₂*, Fuel, Vol. 64, 801-804.
- Agarwal A. K. (2007) *Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines*, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 33, 233-271.
- Balat M., Ayar G. (2005) *Biomass in the World, Use of Biomass and Potential Trends*, Energy Sources, Vol. 27, pág. 931-940.
- Barea A. G., Ollero P., Leckner B. (2007) *Mass transport effects during measurements of gas-solid reaction kinetics in fluidized bed*, Chemical Engineering Science, Vol. 62, 1477-1493.
- Beér J. M. (2007) *High efficiency electric power generation: The environmental role*, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 33, 107-134.
- Bilgen S., Kaygusuz K., Sari A. (2004) *Renewable Energy for a Clean and Sustainable Future*, Energy Sources, Vol. 26, pág. 1119-1129.
- Boyle G., Everett B., Ramage J. (2004) *Energy Systems and Sustainability*, Oxford University Press, Oxford.
- BP (2007) *BP Statistical Review of World Energy 2007*, Londres. (disponível em www.bp.com/statisticalreview).
- Campos J. B. L. M., Mota O. D. S., Pinto A. M. F. R. (1999) *Measurement of Mass Transfer between the Bubble and Dense Phases in a Fluidized Bed Combustor*, Combustion and Flame, Vol. 116, 105-119.
- Chambrion P., Orikasa H., Suzuki T., Kyotani T., Tomita A. (1997) *A study of the C-NO reaction by using isotopically labelled C and NO*, Fuel, Vol. 76, 493-498.
- Chan L. K., Sarofim A. F., Beer J. M. (1983) *Kinetics of the NO-carbon reaction at fluidized bed combustor conditions*, Combustion and Flame, Vol. 52, 37-45.

Chavarie C., Grace J. R. (1975) *Performance analysis of a fluidized bed reactor. II. Observed reactor behavior compared with simple two-phase models*, Ind Eng Chem Fund, Vol. 14, 79-86.

Chen Z., Lin M., Ignowski J., Kelly B., Linjewile T.M., Agarwal P.K. (2001) *Mathematical modeling of fluidized combustion. 4: N₂O and NO_x emissions from the combustion of char*, Fuel, Vol. 80, 1259-1272.

Clarkson C. R., Bustin R. M. (1999) *The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal a laboratory and modeling study. 2. Adsorption rate modeling*, Fuel, Vol. 78, 1345-1362.

Coelho M. A. N., Guedes de Carvalho J. R. F. (1988) *Transverse Dispersion in Granular Beds. Part II – Mass Transfer from Large Spheres Immersed in Fixed or Fluidized Beds of Small Inert Particles*, Chem. Eng. Res. Des., Vol. 66, 178-189.

Collot A.-G. (2006) *Matching gasification technologies to coal properties*, Coal Geology, Vol. 65, 191-212.

Coppens M. O. (1999) *The effect of fractal surface roughness on diffusion and reaction in porous catalysts-from fundamentals to practical applications*, Catalysis Today, Vol. 53, 225-243.

Corti A., Lombardi L. (2004) *Biomass integrated gasification combined cycle with reduced CO₂ emissions: Performance analysis and life cycle assessment*. Energy, Vol. 29, 2109-2124.

Crank J. (1979) *The Mathematics of Diffusion*, 2^a ed., Clarendon Press, Oxford.

Culp W. A. (1979) *Principles of energy conversion*, McGraw-Hill, New York.

Dadvar M., Sahimi M. (2007) *The effective diffusivities in porous media with and without nonlinear reactions*, Chemical Engineering Science, Vol. 62, 1466-1476.

Darton R. C., LaNauze R.D., Davidson J. F., Harrison D. (1977) *Bubble growth due to coalescence in fluidized beds*, Trans. Inst. Chem. Eng., Vol. 55, 274-280.

Davidson J.F., Harrison D. (1963) *Fluidized particles*, Cambridge University Press, Cambridge.

Davis B. H. (2002) *Overview of reactors for liquid phase Fischer–Tropsch synthesis*, Catalysis Today, Vol. 71, 249-300.

Demirbas A. (2005) *Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues*, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 31, pág. 171-192.

De Soete G. G., Croiset E., Richard J. R. (1999) *Heterogeneous Formation of Nitrous Oxide from Char-Bound Nitrogen*, Combustion and Flame, Vol. 117, 140-154.

DGEG (2007a) *Balanços energéticos – Quadro I (1990-2004)*, Ministério da Economia e da Inovação, Lisboa (disponível em www.dgge.pt).

DGEG (2007b) *Balanços energéticos – Quadro II (1990-2004)*, Ministério da Economia e da Inovação, Lisboa (disponível em www.dgge.pt).

DGEG (2007c) *Balanços energéticos 2004-2005*, Ministério da Economia e da Inovação, Lisboa (disponível em www.dgge.pt).

DGEG (2007d) *Produção de energia eléctrica (1995-2005)*, Ministério da Economia e da Inovação, Lisboa (disponível em www.dgge.pt).

Dry M. E. (2001) *High quality diesel via the Fischer–Tropsch process – a review*, J. of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 77, 43-50.

EEA (2005) *Green house gas emission trends and projections in Europe 2005*, Copenhaga (disponível em <http://europa.eu.int>).

EEA (2005b) *The European Environment – State and Outlook 2005*, Copenhaga (disponível em <http://europa.eu.int>).

EEA (2006) *Energy and environment in the European Union – Tracking progress towards integration*, Copenhaga (disponível em <http://europa.eu.int>).

EIA (2006) *International Energy Annual 2004*, Washington. (disponível em www.eia.doe.gov).

Everson R., Neomagus H., Kaitano R. (2005) *The modeling of the combustion of high-ash coal-char particles suitable for pressurised fluidized bed combustion: shrinking reacted core model*, Fuel, Vol. 84, 1136-1143.

Forment G. F., Bischoff K. B. (1979) *Chemical Reactor Analysis and Design*, John Wiley & Sons, New York.

Field M. A., Gill D. W., Morgan B. B., Hawksley P. G. W. (1967) *Combustion of pulverized coal*, Cheney & Sons, Banbury, England.

Furusawa T., Kunii D., Tsujimura M., Tsunoda M. (1983) *Clacined Lime and in Situ Formed Char as Catalyst for NO reduction by Reducing Gases*, Proc. 8th Int. Conf. Fluidized Bed Combustion, ASME, 1, 525-533.

Geldart D. (1972) *The effect of particle size and size distribution on the behavior of gas-fluidized beds*, Powder Technology, Vol. 6, 201-215.

Gomez M. J. I., Solano A. L., Radovic L. R., de Lecea C. S. M. (1996) *NO Reduction by Activated Carbons. 7. Some Mechanistic Aspects of Uncatalyzed and Catalyzed Reaction*, Energy & Fuels, Vol. 10, 158-168.

Grace J. F. (1986) *Fluid bed as chemical reactors*, in: Geldart D. (ed), *Gas fluidization Technology*, John Wiley & Sons, New York.

- Hall D. O. (1997) *Biomass energy in industrialised countries – a view of the future*, Forest Ecology and Management, Vol. 91, pág. 17-45.
- Hayhurst A. N. (2000) *The Mass Transfer Coefficient for Oxygen Reacting with a Carbon Particle in a Fluidized or Packed Bed*, Combustion and Flame, Vol. 121, 679-688.
- Hayhurst A. N., Parmar M. S. (2002) *Measurement of the Mass Transfer Coefficient and Sherwood Number for Carbon Spheres Burning in a Bubbling Fluidized Bed*, Combustion and Flame, Vol. 130, 361-375.
- He R., Sato J., Chen C. (2002) *Modeling char combustion with fractal pore effects*, Combustion Science and Technology, Vol. 174, 19-37.
- Homma S., Ogata S., Koga J., Matsumoto S. (2005) *Gas-solid reaction model for a shrinking spherical particle with unreacted shrinking core*, Chemical Engineering Science, Vol. 60, 4971-4980.
- Howard J. R. (1989) *Fluidized bed technology*, Adam Hilger, New York.
- Ishida M., Wen C. Y. (1968) *Comparison of Kinetic and Diffusional Models for Solid-Gas Reactions*, AIChE Journal, Vol. 14, 311-317.
- Jensen A. (1996) *Nitrogen chemistry in fluidized bed combustion of coal*, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby.
- Johnsson J. E. (1994) *Formation and reduction of nitrogen oxides in fluidized-bed combustion*, Fuel, Vol. 73, 1398-1415.
- Jones J.M., Petterson P.M., Pourkashanian M., Williams A. (1999) *Approaches to modeling heterogeneous char NO formation/destruction during pulverized coal combustion*, Carbon, Vol. 37, 1545-1552.
- Kato K., Wen C. Y. (1969) Bubble assemblage model for fluidized bed catalytic reactors, Chemical Engineering Science, Vol. 24, 1351-1369.
- Kilpinen P., Kallio S., Konttinen J., Barisic V. (2002) *Char-nitrogen oxidation under fluidized bed combustion conditions: single particle studies*, Fuel, Vol. 81, 2349-2362.
- Krishnaswamy S., Bhat S., Gunn R. D., Agarwal P. K. (1996) *Low-temperature oxidation of coal. 1. A single-particle reaction-diffusion model*, Fuel, Vol. 75, 333-343.
- Kunii D., Levenspiel O. (1969) *Fluidization Engineering*, John Wiley, New York.
- Kunii D., Levenspiel O. (1991) *Fluidization Engineering*, 2^a ed., Butterworth-Heinemann, Boston.
- LaNauze R. D., Lung K. (1982) Nineteenth Symposium on Combustion, The combustion Institute, Pittsburg, 1087.
- LaNauze R. D., Lung K., Kastl J. (1984) *Mass transfer to large particles in fluidised beds of smaller particles*, Chemical Engineering Science, Vol. 39, 1623-1633.

- Lefebvre S., Guy C., Chaouki J. (2007) *Solid phase hydrodynamics of three-phase fluidized beds-a convective/dispersive mixing model*, Chemical Engineering Journal, Vol. 133, 85-95.
- Levenspiel O. (1999) *Chemical Reaction Engineering*, 3ª ed., John Wiley & Sons, New York.
- Levenspiel O. (2005) *What Will Come after Petroleum?*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 44, 5073-5078.
- Lewis W. K., Gilliland E.R., Glass W. (1959) *Solid-catalyzed reaction in a fluidized bed*, AIChE, Vol. 5, 419-426.
- Lowell S., Shields J. E. (1984) *Powder Surface Area and Porosity*, 2ª ed., John Wiley & Sons, New York.
- Luo C., Watanabe T., Nakamura M., Uemiyama S., Kojima T. (2001) *Development of a FBR measurement of char reactivity to carbon dioxide at elevated temperatures*, Fuel, Vol. 80, 233-243.
- Matos M. A. A. (1988) *Cinética da Redução do Óxido Nítrico (NO) pelo Coque em Leito Fluidizado*, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- Matos M. A. A., Pereira F. J. M. A., Ventura J. M. P. (1990) *Kinetics of NO reduction by anthracite char in a fluidized bed reactor*, Fuel, Vol. 69, 1435-1439.
- Matos M. A. A., Pereira F. J. M. A., Ventura J. M. P. (1990a) *Theoretical modelling of catalytic reactions in fluidized beds*, Fuel, Vol. 69, 1428-1434.
- Matos M. A. A. (1995) *Formação e Redução de NO_x na combustão de coque em leito fluidizado*, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Matos M.A. A., Pereira F. J. M. A. (2003) *Técnicas de Tratamento de efluentes gasosos*, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro.
- McKenry P. (2002) *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass*, Bioresource Technology, Vol. 83, págs. 37-46.
- Mori S., Wen C. Y. (1975) *Estimation of bubble diameter in gaseous fluidized beds*, AIChE Journal, Vol. 21, 109-115.
- Ocampo A., Arenas E., Chejne F., Espinel J., Londono C., Aguirre J., Perez J.D. (2003) *An experimental study on gasification of Colombian coal in fluidised bed*, Fuel, Vol. 82, 161-164.
- OCDE/IEA (2003) *Renewables Information*, Paris. (disponível em www.iea.org).
- OCDE/IEA (2004) *World Energy Outlook 2004*, Paris. (disponível em www.iea.org).
- OCDE/IEA (2004b) *30 Years of Energy Use in IEA Countries*, Paris. (disponível em www.iea.org).

OCDE/IEA (2004c) *Energy Policies of IEA Countries – Portugal 2004 Review*, Paris (disponível em www.iea.org).

OCDE/IEA (2004d) *Energy Technology Analysis – Prospects for CO₂ capture and storage*, Paris.

OCDE/IEA (2007) *Key World Energy Statistics*, Paris. (disponível em www.iea.org).

Ohman M., Nordin A. (2000) *Bed Agglomeration Characteristics during Fluidized Bed Combustion of Biomass Fuels*, *Energy & Fuels*, Vol. 14, 169-178.

Oka S. N., Ilic M. S., Vukasinovic B. N., Komatina M. S. (1995) *Experimental investigations of mass transfer between single active particle and bubbling fluidized bed*, 13th Int. Conf. FBC, Vol. 2, 1419-1425.

Parikka M. (2004) *Global biomass fuel resources*, *Biomass & Bioenergy*, Vol. 27, pág. 613-620.

Partridge B. A., Rowe P. N. (1966) *Chemical reaction in a bubbling gas-fluidised bed*, *Trans Inst Chem Engrs*, Vol. 44, T335-T348.

Perry R. H., Green D. W. (1997) *Perry's Chemical Engineering Handbook*, 7^a ed., McGraw-Hill, New-York.

Prigogine I., Kondepudi D. (1999) *Termodinâmica*, Instituto Piaget, Lisboa.

Prins M. J., Ptasiński K. J., Janssen F. J. J. G. (2004) *Exergetic optimisation of a production process of Fischer-Tropsch fuels from biomass*, *Fuel Processing Technology*, Vol. 86, 375-389.

REN21 Secretariat (2006) *Renewables Global Status Report 2006 update*, Paris. (disponível em www.ren21.net/).

Remiarová B., Markos J., Zajdlík R., Jelemenský L. (2004) *Identification of the mechanism of coal char particle combustion by porous structure characterization*, *Fuel Processing Technology*, Vol. 85, 303-321.

Rukes B., Taud R. (2004) *Status and perspectives of fossil power generation*, *Energy*, Vol. 29, 1853-1874.

Scott S. A., Davidson J. F., Dennis J. S., Fennell P. S., Hayhurst A. N. (2005) *The rate of gasification by CO₂ of chars from waste*. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30, 2151-2159.

Skrifvars B.-J., Hupa M., Backman R., Hiltunen M. (1997) *Sintering mechanisms of FBC ashes*, *Proceedings on Fluidized Bed Combustion 2*, 819-821.

Skytte K., Meibom P., Henriksen T. C. (2006) *Electricity from biomass in the European Union – With or without biomass import*, *Biomass & Bioenergy*, Vol. 30, pág. 385-392.

- Shen L., Chen Z. (2007) *Critical review of the impact of tortuosity on diffusion*, Chemical Engineering Science, Vol. 62, 3748-3755.
- Shoko E., McLellan B., Dicks A.L., Diniz da Costa J.C. (2006) *Hydrogen from coal: Production and utilisation technologies*, Coal geology, Vol. 65, 213-222.
- Smith J. M. (1981) *Chemical Engineering Kinetics*, 3^a ed., McGraw-Hill, Singapore.
- Swaaij W. P. M. (1995) *Chemical Reactors*, in: Davidson J. F., Clif R., Harrison D. (ed), Fluidization, 2^a ed., Academic Press Inc., London.
- Tarelho L. A. C. (2001) *Controlo de emissões gasosas poluentes resultantes da combustão de carvão em leito fluidizado*, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Thielemann T., Schmidt S., Gerling J. P. (2007) *Lignite and hard coal: Energy suppliers for world needs until the year 2100 – An Outlook*, Coal Geology, Vol. 72, 1-14.
- Thunman H., Amand L.-E., Leckner B., Johnsson F. (2007) *A cost effective concept for generation of heat, electricity and transport fuel from biomass in fluidized bed boilers- using energy infrastructure*, Department of Energy and Environment, Chalmers University of Technology.
- Toomey R.D., Johnstone H.P. (1952) *Gaseous fluidization of solid particles*, Chemical Engineering Progress, Vol. 48, 220-226.
- van den Aarsen F. G. (1985) *Fluidised bed wood gasifier. Performance and modelling*. PhD Thesis, University of Twente, Enschede.
- van Dik J. C., Keyser M. J., Coertzen M. (2006) *Syngas production from South African coal sources using Sasol–Lurgi gasifiers*, Coal Geology, Vol. 65, 243-253.
- UNDP (2000) *World Energy Assessment – energy and the challenge of sustainability*, New York (disponível em www.undp.org).
- UNDP (2004) *World Energy assessment – overview 2004 update*, New York (disponível em www.undp.org).
- Yan H. M., Heidenreich C., Zhang D. K. (1998) *Mathematical modelling of a bubbling fluidised-bed coal gasifier and the significance of ‘net flow’*, Fuel, Vol. 77, 1067-1079.
- Yan H. M., Heidenreich C., Zhang D. K. (1999) *Modelling of bubbling fluidised bed coal gasifiers*, Fuel, Vol. 78, 1027-1047.
- Yang W.-C. (ed.) (2003) *Handbook of fluidization and fluid-particle systems*, Marcel-Dekker, New York.
- Yeh S., Rubin E. S. (2007) *A centurial history of technology change and learning curves for pulverized coal-fired utility boilers*, Energy, Vol. 32, 1996-2005.

Anexo I – Resultados do modelo de gasificação de carbonizados com NO em leito fluidizado

Tabela A1.1 – Resultados para a reacção heterogénea do NO com o carbonizado G5D.

Granulometria [μm]	Variável	Resultados do modelo de reacção química heterogénea de 1ª ordem, em leito fluidizado borbulhante (gerados pelo programa CLFlab.f90 v.5)						
125 - 180	$T_r [^{\circ}\text{C}]$	926	910	876	816	776	675	576
	$\eta \cdot k [\text{m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	9,11E-03	7,12E-03	4,01E-03	3,01E-03	2,47E-03	1,81E-03	1,05E-03
	$D_e [\text{m}_f^3 \cdot \text{m}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	1,21E-05	1,19E-05	1,14E-05	1,05E-05	9,91E-06	8,49E-06	7,17E-06
	$k [\text{m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	9,11E-03	7,12E-03	4,01E-03	3,01E-03	2,47E-03	1,81E-03	1,05E-03
	$\eta [-]$	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9998	0,9998	0,9998
	$R1 [\text{m}_r^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}]$	7,76	9,90	17,50	23,10	27,90	37,48	63,18
	$R2 [\text{m}_r^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}]$	1,27E-03	1,29E-03	1,35E-03	1,46E-03	1,55E-03	1,80E-03	2,12E-03
	$R3 [\text{m}_r^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}]$	0,87	0,88	0,90	0,94	0,97	1,05	1,15
250 - 355	$Rg [\text{m}_r^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}]$	8,63	10,79	18,40	24,05	28,87	38,54	64,33
	$T [^{\circ}\text{C}]$	923	907	875	815	775	--	575
	$\eta \cdot k [\text{m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	9,15E-03	7,47E-03	3,98E-03	2,69E-03	8,52E-04	--	7,58E-04
	$D_e [\text{m}_f^3 \cdot \text{m}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	1,21E-05	1,18E-05	1,13E-05	1,05E-05	9,89E-06	--	7,15E-06
	$k [\text{m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	9,15E-03	7,47E-03	3,98E-03	2,69E-03	8,53E-04	--	7,59E-04
	$\eta [-]$	0,9992	0,9993	0,9996	0,9997	0,9999	--	0,9999
	$R1 [\text{m}_r^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}]$	7,92	9,68	18,07	26,45	83,00	--	89,99
	$R2 [\text{m}_r^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}]$	5,11E-03	5,22E-03	5,43E-03	5,88E-03	6,16E-03	--	8,52E-03
500-710	$R3 [\text{m}_r^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}]$	0,87	1,02	0,89	0,93	0,96	--	1,14
	$Rg [\text{m}_r^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}]$	8,79	10,71	18,97	27,39	83,97	--	91,15
	$T [^{\circ}\text{C}]$	927	--	879	818	778	678	578
	$\eta \cdot k [\text{m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	8,18E-03	--	5,89E-03	1,73E-03	7,04E-04	5,24E-04	--
	$D_e [\text{m}_f^3 \cdot \text{m}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	1,32E-05	--	1,14E-05	1,05E-05	9,93E-06	8,54E-06	--
	$k [\text{m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	8,20E-03	--	5,90E-03	1,73E-03	7,05E-04	5,25E-04	--
	$\eta [-]$	0,9974	--	0,9978	0,9993	0,9997	0,9997	--
	$R1 [\text{m}_r^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}]$	9,07	--	12,36	41,79	101,69	134,22	--
1000-1400	$R2 [\text{m}_r^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}]$	1,88E-02	--	2,17E-02	2,34E-02	2,48E-02	2,87E-02	--
	$R3 [\text{m}_r^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}]$	0,82	--	0,89	0,93	0,96	1,04	--
	$Rg [\text{m}_r^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}]$	9,91	--	13,27	42,74	102,67	135,29	--
	$T [^{\circ}\text{C}]$	927	905	880	820	780	672	--
	$\eta \cdot k [\text{m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	6,02E-03	4,96E-03	4,85E-03	9,50E-04	8,28E-04	6,16E-05	--
	$D_e [\text{m}_f^3 \cdot \text{m}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	1,21E-05	1,18E-05	1,14E-05	1,05E-05	9,96E-06	8,45E-06	--
	$k [\text{m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	6,07E-03	5,00E-03	4,88E-03	9,51E-04	8,29E-04	6,16E-04	--
	$\eta [-]$	0,9920	0,9932	0,9932	0,9986	0,9987	0,9988	--
2000-2800	$R1 [\text{m}_r^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}]$	12,19	14,75	15,03	75,99	86,59	114,27	--
	$R2 [\text{m}_r^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}]$	7,83E-02	8,04E-02	8,29E-02	8,96E-02	9,45E-02	1,10E-01	--
	$R3 [\text{m}_r^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}]$	0,86	0,87	0,88	0,92	0,95	1,04	--
	$Rg [\text{m}_r^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}]$	13,13	15,70	16,00	77,00	87,63	115,42	--
	$T [^{\circ}\text{C}]$	929	905	880	820	781	681	581
	$\eta \cdot k [\text{m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	4,29E-03	3,31E-03	2,68E-03	1,74E-03	9,89E-04	5,91E-04	1,41E-04
	$D_e [\text{m}_f^3 \cdot \text{m}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	1,21E-05	1,19E-05	1,14E-05	1,05E-05	9,98E-06	8,58E-06	7,23E-06
	$k [\text{m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	4,38E-03	3,37E-03	2,72E-03	1,76E-03	9,95E-04	5,94E-04	1,42E-04
	$\eta [-]$	0,9784	0,9829	0,9858	0,9898	0,9939	0,9957	0,9988
	$R1 [\text{m}_r^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}]$	16,28	21,05	25,88	39,34	68,93	113,38	465,32
	$R2 [\text{m}_r^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}]$	2,79E-01	2,85E-01	2,96E-01	3,19E-01	3,36E-01	3,86E-01	4,50E-01
	$R3 [\text{m}_r^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}]$	0,87	0,88	0,90	0,93	0,96	1,04	1,14
	$Rg [\text{m}_r^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}]$	17,43	22,21	27,07	40,59	70,23	114,81	466,91

Tabela A1.2 – Resultados para a reacção heterogénea do NO com o carbonizado A1D.

Granulometria [μm]	Variável	Resultados do modelo de reacção química heterogénea de 1ª ordem, em leito fluidizado borbulhante (gerados pelo programa CLFlab.f90 v.5)						
125 - 180	T [°C]	931	906	873	811	770	669	571
	$\eta \cdot k$ [$\text{m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	2,65E+00	5,36E-01	2,15E-01	5,22E-02	2,26E-02	8,15E-03	5,47E-03
	D_e [$\text{m}_f^3 \cdot \text{m}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	2,03E-05	1,96E-05	1,88E-05	1,73E-05	1,63E-05	1,39E-05	1,17E-05
	k [$\text{m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	2,69E+00	5,37E-01	2,16E-01	5,22E-02	2,26E-02	8,16E-03	5,47E-03
	η [–]	0,9864	0,9971	0,9988	0,9997	0,9999	1,0000	1,0000
	R1 [$\text{m}_f^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}$]	0,09	0,44	1,09	4,46	10,22	27,86	40,74
	R2 [$\text{m}_f^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}$]	1,67E-03	1,72E-03	1,79E-03	1,95E-03	2,06E-03	2,40E-03	2,83E-03
	R3 [$\text{m}_f^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}$]	0,83	0,84	0,86	0,90	0,93	1,01	1,10
	Rg [$\text{m}_f^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}$]	0,92	1,28	1,96	5,36	11,15	28,87	41,84
250 - 355	T [°C]	912	897	864	804	764	665	571
	$\eta \cdot k$ [$\text{m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	1,65E+00	1,01E+00	4,70E-01	1,36E-01	5,82E-02	8,82E-03	1,90E-03
	D_e [$\text{m}_f^3 \cdot \text{m}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	1,98E-05	1,94E-05	1,86E-05	1,71E-05	1,61E-05	1,38E-05	1,17E-05
	k [$\text{m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	1,70E+00	1,03E+00	4,75E-01	1,36E-01	5,83E-02	8,82E-03	1,90E-03
	η [–]	0,9662	0,9787	0,9896	0,9967	0,9985	0,9997	1,0000
	R1 [$\text{m}_f^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}$]	0,14	0,23	0,50	1,71	3,96	25,65	116,97
	R2 [$\text{m}_f^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}$]	6,66E-03	6,79E-03	7,08E-03	7,67E-03	8,11E-03	9,41E-03	1,10E-02
	R3 [$\text{m}_f^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}$]	0,85	0,85	0,87	0,91	0,94	1,02	1,11
	Rg [$\text{m}_f^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}$]	0,99	1,09	1,38	2,63	4,91	26,68	118,09
500-710	T [°C]	924	908	875	813	772	671	573
	$\eta \cdot k$ [$\text{m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	1,56E+00	1,04E+00	5,22E-01	1,56E-01	6,40E-02	1,20E-02	3,14E-03
	D_e [$\text{m}_f^3 \cdot \text{m}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	2,01E-05	1,97E-05	1,89E-05	1,73E-05	1,63E-05	1,40E-05	1,18E-05
	k [$\text{m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	1,77E+00	1,129119	5,46E-01	1,58E-01	6,44E-02	1,21E-02	3,15E-03
	η [–]	0,8801	0,9172	0,9556	0,9854	0,9936	0,9986	0,9996
	R1 [$\text{m}_f^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}$]	0,15	0,23	0,45	1,49	3,59	18,77	70,55
	R2 [$\text{m}_f^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}$]	2,58E-02	2,63E-02	2,74E-02	2,98E-02	3,15E-02	3,66E-02	4,29E-02
	R3 [$\text{m}_f^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}$]	0,85	0,86	0,88	0,92	0,95	1,03	1,12
	Rg [$\text{m}_f^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}$]	1,02	1,11	1,35	2,43	4,57	19,84	71,71
1000-1400	T [°C]	927	911	877	816	775	674	574
	$\eta \cdot k$ [$\text{m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	9,70E-01	7,05E-01	4,05E-01	1,55E-01	6,60E-02	1,40E-02	6,00E-03
	D_e [$\text{m}_f^3 \cdot \text{m}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	2,02E-05	1,98E-05	1,89E-05	1,74E-05	1,64E-05	1,40E-05	1,18E-05
	k [$\text{m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	1,31E+00	8,84E-01	4,63E-01	1,65E-01	6,76E-02	1,41E-02	6,02E-03
	η [–]	0,7396	0,7984	0,8736	0,9452	0,9750	0,9938	0,9968
	R1 [$\text{m}_f^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}$]	0,24	0,33	0,57	1,48	3,46	16,01	36,58
	R2 [$\text{m}_f^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}$]	9,70E-02	9,89E-02	1,03E-01	1,12E-01	1,18E-01	1,36E-01	1,60E-01
	R3 [$\text{m}_f^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}$]	0,83	0,84	0,86	0,90	0,93	1,01	1,10
	Rg [$\text{m}_f^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}$]	1,17	1,27	1,54	2,49	4,50	17,16	37,84
2000-2800	T [°C]	918	902	869	808	768	667	571
	$\eta \cdot k$ [$\text{m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	5,16E-01	3,66E-01	2,33E-01	1,15E-01	5,57E-02	9,54E-03	5,17E-03
	D_e [$\text{m}_f^3 \cdot \text{m}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	1,99E-05	1,95E-05	1,87E-05	1,72E-05	1,62E-05	1,39E-05	1,17E-05
	k [$\text{m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	9,24E-01	5,65E-01	3,12E-01	1,35E-01	6,04E-02	9,70E-03	5,22E-03
	η [–]	0,5581	0,6474	0,7455	0,8534	0,9219	0,9839	0,9896
	R1 [$\text{m}_f^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}$]	0,46	0,64	1,00	2,01	4,12	23,63	42,85
	R2 [$\text{m}_f^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}$]	3,66E-01	3,73E-01	3,88E-01	4,19E-01	4,41E-01	5,08E-01	5,89E-01
	R3 [$\text{m}_f^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}$]	0,84	0,84	0,86	0,90	0,93	1,01	1,10
	Rg [$\text{m}_f^3 \cdot \text{s} \cdot \text{m}_f^{-3}$]	1,66	1,86	2,26	3,33	5,49	25,15	44,54

Tabela A1.3 – Resultados para a reacção heterogénea do NO com o carbonizado M2D.

Granulometria [μm]	Variável	Resultados do modelo de reacção química heterogénea de 1ª ordem, em leito fluidizado borbulhante (gerados pelo programa CLFlab.f90 v.5)						
125 - 180	T [°C]	923	908	874	814	--	--	--
	$\eta \cdot k$ [$m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	1,01E+01	1,96E+00	5,26E-01	1,43E-01	--	--	--
	D_e [$m_f^3 \cdot m_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	1,03E-05	1,01E-05	9,69E-06	8,96E-06	--	--	--
	k [$m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	1,15E+01	2,01E+00	5,30E-01	1,43E-01	--	--	--
	η [--]	0,8788	0,9749	0,9929	0,9979	--	--	--
	$R1$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	0,02	0,12	0,43	1,58	--	--	--
	$R2$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	2,03E-03	2,07E-03	2,16E-03	2,34E-03	--	--	--
	$R3$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	0,87	0,88	0,90	0,94	--	--	--
	Rg [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	0,89	1,00	1,33	2,52	--	--	--
250 - 355	T [°C]	926	911	878	819	779	678	578
	$\eta \cdot k$ [$m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	4,36E+00	2,45E+00	1,02E+00	3,13E-01	1,56E-01	3,48E-02	1,15E-02
	D_e [$m_f^3 \cdot m_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	1,03E-05	1,02E-05	9,74E-06	9,02E-06	8,54E-06	7,37E-06	6,27E-06
	k [$m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	5,43E+00	2,77E+00	1,08E+00	3,18E-01	1,57E-01	3,48E-02	1,15E-02
	η [--]	0,8026	0,8817	0,9468	0,9821	0,9906	0,9976	0,9990
	$R1$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	0,05	0,08	0,20	0,65	1,30	5,70	16,94
	$R2$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	7,21E-03	7,35E-03	7,66E-03	8,28E-03	8,75E-03	1,02E-02	1,20E-02
	$R3$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	0,86	0,87	0,89	0,93	0,95	1,04	1,13
	Rg [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	0,91	0,96	1,10	1,58	2,26	6,75	18,09
500-710	T [°C]	920	903	876	815	776	676	576
	$\eta \cdot k$ [$m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	1,93E+00	1,07E+00	5,88E-01	2,15E-01	1,12E-01	2,88E-02	9,26E-03
	D_e [$m_f^3 \cdot m_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	1,03E-05	1,01E-05	9,72E-06	8,97E-06	8,51E-06	7,35E-06	6,25E-06
	k [$m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	2,82E+00	1,32775	6,66E-01	2,26E-01	1,15E-01	2,90E-02	9,29E-03
	η [--]	0,6837	0,8040	0,8829	0,9519	0,9734	0,9920	0,9970
	$R1$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	0,11	0,21	0,37	1,01	1,92	7,35	22,41
	$R2$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	3,03E-02	3,10E-02	3,20E-02	3,47E-02	3,66E-02	4,24E-02	5,00E-02
	$R3$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	0,88	0,89	0,91	0,95	0,98	1,06	1,16
	Rg [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	1,02	1,13	1,31	1,99	2,93	8,45	23,62
1000-1400	T [°C]	914	897	865	806	767	668	573
	$\eta \cdot k$ [$m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	5,09E-01	3,68E-01	2,18E-01	9,41E-02	5,43E-02	1,58E-02	5,95E-03
	D_e [$m_f^3 \cdot m_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	1,02E-05	9,98E-06	9,58E-06	8,86E-06	8,40E-06	7,26E-06	6,22E-06
	k [$m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	7,46E-01	4,89E-01	2,61E-01	1,02E-01	5,71E-02	1,60E-02	6,00E-03
	η [--]	0,6825	0,7523	0,8379	0,9209	0,9511	0,9833	0,9926
	$R1$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	0,38	0,53	0,88	2,02	3,48	11,79	30,70
	$R2$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	1,01E-01	1,03E-01	1,07E-01	1,16E-01	1,22E-01	1,41E-01	0,164009
	$R3$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	0,87	0,88	0,90	0,94	0,97	1,05	1,15
	Rg [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	1,35	1,51	1,89	3,08	4,58	12,99	32,02
2000-2800	T [°C]	923	907	874	815	775	--	578
	$\eta \cdot k$ [$m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	3,60E-01	2,75E-01	1,82E-01	9,03E-02	5,53E-02	--	9,55E-03
	D_e [$m_f^3 \cdot m_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	1,03E-05	1,01E-05	9,69E-06	8,97E-06	8,50E-06	--	6,27E-06
	k [$m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	8,57E-01	5,57E-01	3,03E-01	1,20E-01	6,64E-02	--	9,96E-03
	η [--]	0,4207	0,4927	0,5992	0,7532	0,8318	--	0,9579
	$R1$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	0,35	0,45	0,68	1,36	2,21	--	12,32
	$R2$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	2,30E-01	2,34E-01	2,44E-01	2,63E-01	2,77E-01	--	3,70E-01
	$R3$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	0,87	0,88	0,90	0,94	0,97	--	1,15
	Rg [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	1,45	1,57	1,83	2,56	3,45	--	13,84

Tabela A1.4 – Resultados para a reacção heterogênea do NO com o carbonizado P0D.

Granulometria [μm]	Variável	Resultados do modelo de reacção química heterogênea de 1ª ordem, em leito fluidizado borbulhante (gerados pelo programa CLFlab.f90 v.5)						
125 - 180	T [°C]	928	905	878	816	776	674	--
	$\eta \cdot k$ [$m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	8,13E-02	5,31E-02	3,24E-02	9,90E-03	5,39E-03	1,39E-03	--
	D_e [$m_f^3 \cdot m_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	4,69E-06	4,56E-06	4,41E-06	4,06E-06	3,84E-06	3,30E-06	--
	k [$m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	8,17E-02	5,32E-02	3,25E-02	9,91E-03	5,39E-03	1,39E-03	--
	η [--]	0,9951	0,9967	0,9979	0,9993	0,9996	0,9999	--
	$R1$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	0,83	1,27	2,07	6,69	12,21	46,50	--
	$R2$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	1,28E-03	1,32E-03	1,37E-03	1,48E-03	1,57E-03	1,82E-03	--
	$R3$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	0,78	0,79	0,81	0,84	0,87	0,94	--
	Rg [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	1,61	2,06	2,87	7,53	13,07	47,44	--
250 - 355	T [°C]	929	913	879	818	777	676	576
	$\eta \cdot k$ [$m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	5,63E-02	4,85E-02	2,79E-02	8,72E-03	4,48E-03	1,05E-03	1,94E-04
	D_e [$m_f^3 \cdot m_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	4,69E-06	4,60E-06	4,41E-06	4,07E-06	3,85E-06	3,31E-06	2,79E-06
	k [$m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	5,71E-02	4,91E-02	2,81E-02	8,74E-03	4,48E-03	1,05E-03	1,94E-04
	η [--]	0,9868	0,9883	0,9930	0,9976	0,9987	0,9997	0,9999
	$R1$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	1,20	1,39	2,41	7,60	14,71	61,27	326,12
	$R2$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	5,02E-03	5,12E-03	5,34E-03	5,78E-03	6,12E-03	7,10E-03	8,37E-03
	$R3$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	0,77	0,78	0,80	0,83	0,86	0,93	1,01
	Rg [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	1,97	2,17	3,21	8,44	15,57	62,21	327,14
500-710	T [°C]	928	912	879	818	777	680	--
	$\eta \cdot k$ [$m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	5,02E-02	3,81E-02	2,32E-02	7,14E-03	3,52E-03	3,84E-04	--
	D_e [$m_f^3 \cdot m_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	4,69E-06	4,60E-06	4,41E-06	4,07E-06	3,85E-06	3,33E-06	--
	k [$m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	5,26E-02	3,95E-02	2,37E-02	7,20E-03	3,53E-03	3,84E-04	--
	η [--]	0,9539	0,9642	0,9772	0,9923	0,9960	0,9995	--
	$R1$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	1,32	1,74	2,84	9,12	18,38	165,42	--
	$R2$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	1,94E-02	1,98E-02	2,06E-02	2,23E-02	2,36E-02	2,71E-02	--
	$R3$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	0,77	0,78	0,80	0,83	0,86	0,93	--
	Rg [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	2,12	2,54	3,66	9,98	19,27	166,37	--
1000-1400	T [°C]	926	914	881	819	780	679	579
	$\eta \cdot k$ [$m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	3,09E-02	2,80E-02	1,37E-02	5,45E-03	2,62E-03	5,01E-04	7,25E-05
	D_e [$m_f^3 \cdot m_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	4,68E-06	4,61E-06	4,42E-06	4,08E-06	3,86E-06	3,32E-06	2,81E-06
	k [$m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	3,46E-02	3,10E-02	1,45E-02	5,58E-03	2,65E-03	5,03E-04	7,25E-05
	η [--]	0,8942	0,9026	0,9490	0,9777	0,9887	0,9975	0,9996
	$R1$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	1,76	1,94	3,93	9,78	20,24	103,74	703,65
	$R2$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	6,05E-02	6,14E-02	6,39E-02	6,91E-02	7,28E-02	8,41E-02	9,85E-02
	$R3$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	0,78	0,78	0,80	0,84	0,86	0,92	1,02
	Rg [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	2,59	2,78	4,79	10,69	21,17	104,75	704,77
2000-2800	T [°C]	929	907	879	817	778	677	577
	$\eta \cdot k$ [$m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	7,82E-03	6,56E-03	4,14E-03	1,95E-03	1,16E-03	--	--
	D_e [$m_f^3 \cdot m_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	4,69E-06	5,57E-06	4,41E-06	4,07E-06	3,85E-06	--	--
	k [$m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}$]	8,69E-03	7,19E-03	4,39E-03	2,01E-03	1,19E-03	--	--
	η [--]	0,8998	0,9130	0,9423	0,9702	0,9811	--	--
	$R1$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	8,60	10,22	16,11	33,89	56,31	--	--
	$R2$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	2,75E-01	2,82E-01	2,92E-01	3,15E-01	3,32E-01	--	--
	$R3$ [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	0,78	0,79	0,80	0,84	0,86	--	--
	Rg [$m_f^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]	9,66	11,29	17,21	35,05	57,50	--	--

Anexo II – Exemplo da execução do programa CLFlab.f90 (v.5)

```

*****
Autor      : Daniel S.F. Neves
Instituicao : Departamento de Ambiente
              Universidade de Aveiro
Criado em  : 12 de Fevereiro de 2007
Equipamento : HP 6019EA (64 bit) Windows XP Home

Versao      : 05
*****

Temperatura no reactor:..... 1088.150 [K]
Pressao no reactor:..... 1.025E+05 [N/m2]
Numero de gases da mistura gasosa reagente ..... 2
Massa molecular da mistura gasosa reagente:..... 39.920 [kg/kmol]
Massa volumica da mistura gasosa reagente @ Tr e pr:..... 0.452 [kgf/m3f]
Viscosidade dinamica da mistura gasosa reagente a @ Tr: .... 5.903E-05 [kg/m/s]
Reagente gasoso em estudo:..... NO

None do gas   | Fracao molar | Difusividade molecular [m2/s]
NO            | 0.0020      | 1.7799121E-04
Ar           | 0.9980      | 1.7799252E-04

Outros dados lidos:

Raio dos poros..... 1.7550 [micra]
Raio da particula (dimensao caracteristica) ..... 744.200 [micra]
Tortuosidade dos poros..... 3.0 [-]
Porosidade da particula..... 0.5880 [m3f/m3p]
Factor preexponencial..... 4.900E+07 [m3f/kgp.s]
Energia de activacao..... 2.24000E+05 [J/mol]
Massa volumica aparente da particula..... 763.00 [kgp/m3p]
Fracao de vazios do leito (minima fluidizacao)..... 0.500 [m3f/m3d] [m/s]
Tortuosidade dos vazios da fase densa..... 1.41421354 [-]
Diametro medio Sauter (fase densa)..... 1.500E-04 [m]

O que pretende realizar?
[1] Avaliacao do perfil de concentracao numa particula reactiva.
[2] Avaliacao da constante cinetica de reaccao quimica.
2

Sera realizado um processo iterativo de calculo de:
H1 - Altura do leito fluidizado expandido [mr]
db - Diametro de bolha para altura media do leito expandido [m]

Iteracao   | H1          | db
1          | 5.7656176E-02 | 1.5699882E-02
2          | 7.2233327E-02 | 1.6834205E-02
3          | 7.1733639E-02 | 1.6795643E-02
4          | 7.1749792E-02 | 1.6796891E-02
5          | 7.1749270E-02 | 1.6796850E-02

Resumo dos resultados de hidrodinamica do leito fluidizado:

Caudal de gas as condicoes do leito..... 1.5307E-04 [m3f/s]
Area do leito perpendicular ao escoamento ..... 1.9635E-03 [m2]
Velocidade superficial do gas as condicoes do leito..... 0.0780 [m3f/m2r/s]
Altura do leito as condicoes de minima fluidizacao..... 5.7656E-02 [mr]
Velocidade superficial (minima fluidizacao)..... 0.007 [mr/s]
Altura do leito expandido..... 7.1749E-02 [mr]
Diametro de bolha medio no leito..... 1.6797E-02 [mr]
Velocidade ascensional das bolhas..... 0.2886 [m/s]
Fracao do volume do reactor ocupado pelas bolhas..... 0.1964 [m3b/m3r]
Fracao do caudal total na fase de bolha..... 0.9049 [--]

Valores observados de concentracao, conversao e reaccao quimica:

Concentracao de entrada de NO @ Tr e Pr..... 2.3000E-05 [kmol/m3f]
Grau de conversao de NO observado..... 0.3591 [--]
Concentracao de saida de NO @ Tr e Pr..... 1.4740E-05 [kmol/m3f]
Constante heterogenea aparente de reaccao quimica..... 9.0297E-02 [m3f/kgp/s]

```

Como pretende calcular a difusividade efectiva?
 [1] Utilizar este modelo através do "Parallel-pore Model".
 [2] Utilizar este modelo através do "Random-pore Model".
 [3] Introduzir directamente o valor de difusividade efectiva.

2

Difusividade efectiva..... 8.972E-06 [m²/s]

Procedimento iterativo destinado ao calcula de ETA e k1:

Iteracao	k1	ETA
1	9.0297095E-02	0.7971361
2	0.1132769	0.7623618
3	0.1184439	0.7551513
4	0.1195748	0.7536002
5	0.1198210	0.7532641
6	0.1198744	0.7531910
7	0.1198861	0.7531752
8	0.1198886	0.7531717
9	0.1198891	0.7531709
10	0.1198893	0.7531708
11	0.1198893	0.7531708

Resumo de informacao cinetica e de transferencia de massa (resistencias)

Modulo de Thiele.....	2.376	[--]
Numero de Sherwood.....	0.739	[--]
Constante heterogenea de reaccao quimica (massa).....	1.199E-01	[m ³ f/kgp/s]
Factor de eficiencia.....	0.753	[--]
Resistencia na fronteira 1.....	1.359	[m ³ r*s/m ³ f]
Resistencia na fronteira 2.....	2.626E-01	[m ³ r*s/m ³ f]
Resistencia na fronteira 3.....	1.023	[m ³ r*s/m ³ f]

Numero de pontos para avaliar o perfil de concentracao na particula

10

r	r/rc	C/Ce
0.00000E+00,	0.0000,	NaN
8.26889E-05,	0.1111,	0.3775408
1.65378E-04,	0.2222,	0.3907773
2.48067E-04,	0.3333,	0.4134568
3.30756E-04,	0.4444,	0.4465401
4.13444E-04,	0.5556,	0.4914391
4.96133E-04,	0.6667,	0.5500879
5.78822E-04,	0.7778,	0.6250415
6.61511E-04,	0.8889,	0.7196057
7.44200E-04,	1.0000,	0.8380076

Expressura da camada limite: 1.6328178E-02 m

Numero de pontos para avaliar o perfil de concentracao?

10

r/rc	C/Ce
1.000,	0.8380076289
2.000,	0.9226954579
3.000,	0.9509246945
4.000,	0.9650393128
5.000,	0.9735081196
6.000,	0.9791539907
7.000,	0.9831867218
8.000,	0.9862112999
9.000,	0.9885637164
10.000,	0.9904456735

Press any key to continue